固体物理学



VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

53.817
780

固体物理学

A. J. 德克尔 著

高联佩 譯

1966.2.1

科学出版社

A. J. DEKKER

SOLID STATE PHYSICS

PRENTICE-HALL, INC.

1957

内 容 简 介

本书比较全面系统地介绍了固体物理学的各个方面．全书共二十章，大体可分为三大部分：第一部分是第一至第八章，内容包括晶体结构、晶格振动、晶格缺陷、扩散、金属、合金、离子晶体以及电介质与铁电体；第二部分包括第九至第十七章，介绍了能带论、半导体及晶体管原理、色心、发光以及次电子发射；第三部分包括最后三章，比较系统地介绍了弱磁性、铁磁性及磁共振原理．

本书内容比较全面，各章之后还附有习题，特别适宜于初学者参考，亦可部分地选作教材．本书可作为大学物理、化学、冶金及工程等专业固体物理学课程的参考书，亦可用于自学．

固 体 物 理 学

［美］A. J. 德克尔 著

高 联 佩 译

*

科学出版社出版

北京朝阳門内大街 117 号

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1965 年 12 月第 一 版	开本：850×1168 1/32
1965 年 12 月第一次印刷	印张：18 3/4
精装：0001—2,100	插页：3
平装：0001—1,700	字数：479,000

统一书号：13031 · 2150

本社书号：3278 · 13—3

定价：［科五］精装本 3.10 元 平装本 2.60 元

3k5,46/102

序　　言

本书的目的在于引导讀者学习晶态固体的各种物理性質．它是根据我在加拿大哥伦比亚大学物理系及美国明尼苏达大学电机系所用的講稿写成的．

我的目的是，为物理、工程、化学及冶金系的四年級学生及刚开始的研究生，写一本关于固体物理学的入門教科书．同时，我也企图使本书适宜于在工业实驗室里工作而对固体的物理性質感兴趣的科学家們自学．由于所設想的讀者对象的基础是很不相同的，这就影响了本书題材的組織和陈述方式．书中的陈述一般保持在初等水平，着重于說明为解释固体的物理性質所牵涉到的物理論証．不过在陈述水平所允許的范围以內，我曾努力使之尽可能地严謹，并尽可能地介紹了最新的成就．前八章論述那些不必考虑固体中电子結构的細节就能进行討論（至少在入門教材中）的題材．为了解本书这些部分，必須具有关于統計热力学及量子化了的諧振子的初步知識．第九章到第二十章論述固体中的电子的性質，虽然在有些章节中沒有明显地用到波动力学，但要求讀者熟悉波动力学的原理．由于本书材料的組織如上所述，当我們愈往后讀时，难度会逐渐增加．但是，这一事实本身并不強求讀者一定要遵循我們論述各种題材的順序．事实上，全书各章組成为几个部分，講員或讀者可以根据自己的具体需要按任何适宜的順序来学习各个部分．

在某种程度上，我自己的兴趣和偏好决定了对材料的选择，不过，可能除开第十七章以外，所选材料对于固体物理領域中的广泛課題都是基础的东西．

我感謝阿佩乔弗斯基（W. Opechowski）在我准备第十章和第十一章期間所作的建設性的批評，并感謝莫里什(A. H. Morrish)

08341

对手稿其他部分所作的評論，我同时感謝許多出版者的合作，他們善意地允許我复制了他們的許多插图．感謝伏格耳(F. L. Vogel)、普芬（W. G. Pfann)、科里（H. E. Corey）及托馬斯（E. E. Thomas）让我采用了锗中晶粒間界的显微放大图．最后，我要感謝我的妻子替我用打字机誊清了手稿，并感謝她的鼓励．

A. J. 德克尔

14680

目　　录

序　言…………………………………………………………………… iii
第一章　結晶态………………………………………………………… 1
1-1．固体的结晶态 ………………………………………………… 1
1-2．晶胞及布喇菲晶格 …………………………………………… 5
1-3．密勒指数 ……………………………………………………… 9
1-4．简单空间晶格对X射线衍射的冯・劳厄理论 ………………11
1-5．X射线衍射的布喇格理论 ……………………………………14
1-6．原子散射因子 …………………………………………………15
1-7．X射线强度和晶胞里的原子组态 ……………………………17
1-8．X射线衍射的实验方法 ………………………………………20
1-9．晶体对电子的衍射 ……………………………………………21
1-10．晶体对中子的衍射 ……………………………………………23
1-11．原子间的作用力及固体的分类 ………………………………25
1-12．单晶体物理性质的各向异性 …………………………………29
第二章　固体比热和晶格振动…………………………………………34
2-1．定体比热和定压比热 …………………………………………34
2-2．晶格比热的各种理论 …………………………………………36
2-3．经典理论的破产 ………………………………………………37
2-4．爱因斯坦的比热理论 …………………………………………38
2-5．连续媒质的振动模式 …………………………………………41
2-6．德拜近似 ………………………………………………………44
2-7．玻恩截止步骤 …………………………………………………48
2-8．在相同原子的无穷一维排列中的弹性波 ……………………49
2-9．在相同原子的有限一维晶格中的振动模式 …………………52
2-10．一个振动模式和一个谐振子的等效性 ………………………54
2-11．相同原子的一维晶格的比热 …………………………………56
2-12．双原子线型晶格的振动模式 …………………………………58
2-13．三维晶格的振动谱和比热 ……………………………………61

第三章 金属晶格的一些性质 …… 65
3-1. 金属的结构 …… 65
3-2. 晶格缺陷和组态熵 …… 67
3-3. 空位数和填隙原子数与温度的关系 …… 70
3-4. 在金属中晶格缺陷的形成 …… 73
3-5. 金属中的填隙扩散 …… 76
3-6. 金属中的自扩散 …… 81
3-7. 金属中的化学扩散;基尔肯多耳效应 …… 83
3-8. 金属的弹性系数 …… 85
3-9. 金属的范性形变 …… 89
3-10. 滑移的解释;位错 …… 91
3-11. 在均匀切应力作用下的位错运动;位错密度 …… 94
3-12. 刃型位错及螺型位错 …… 96
3-13. 在位错周围的应力場 …… 100
3-14. 位错之间的相互作用 …… 103
3-15. 位错密度的估计 …… 106
3-16. 弗兰克-瑞德的位错倍增机制 …… 109
第四章 簡单合金的一些性质 …… 113
4-1. 填隙式及替代式固溶体 …… 113
4-2. 相互溶解度与温度的关系 …… 114
4-3. 休谟-饶塞里的电子化合物 …… 117
4-4. 超结构 …… 119
4-5. 布喇格-威廉姆斯的长程有序理论 …… 121
4-6. 短程有序理论 …… 125
第五章 离子晶体的晶格能 …… 128
5-1. 引论 …… 128
5-2. 玻恩理论的基本假设 …… 128
5-3. 根据压缩系数的数据计算排斥指数 …… 131
5-4. 排斥指数与电子组态的关系 …… 132
5-5. 晶格能量的计算值与实验值 …… 133
5-6. 结构的稳定性和离子半径 …… 137
5-7. 玻恩理论的改进 …… 140

第六章 絕緣体的介电性质及光学性质 ……145

部分 A 静电場

6-1. 静态介电常数的宏观描述……145
6-2. 分子的静态电子极化率和静态离子极化率……146
6-3. 取向极化……150
6-4. 气体的静态介电常数……152
6-5. 洛伦兹內場……153
6-6. 固体的静态介电常数……156

部分 B 交变場

6-7. 复介电常数及介电损失……162
6-8. 介电损失与弛豫时间……163
6-9. 电子极化及光吸收的经典理论……168
第七章 离子导电及扩散 ……174
7-1. 离子晶体中的晶格缺陷……174
7-2. 离子的水化能……178
7-3. 在离子晶体中形成缺陷的激活能……181
7-4. 碱金属卤化物中自扩散的例子……184
7-5. 碱金属卤化物中扩散的解释……186
7-6. 在"纯"碱金属卤化物中的离子导电……191
7-7. 碱金属卤化物中加有二价杂质时的离子导电……194
第八章 鉄电体 ……201
8-1. 鉄电物质的一般性质……201
8-2. 典型鉄电体的性质及分类……203
8-3. 鉄电性的偶极子理论……209
8-4. 对偶极子理论的反对意见……213
8-5. 离子位移及 $BaTiO_3$ 在居里溫度以上的性质 ……214
8-6. $BaTiO_3$ 的自发极化理论 ……216
8-7. 鉄电体相变的热力学……219
8-8. 鉄电畴……226

第九章 金属的自由电子理論 ……230
9-1. 经典理论的困难……230
9-2. 自由电子模型……231
9-3. 费米-狄喇克分布 ……232
9-4. 电子的比热……236
9-5. 自由电子的顺磁性……237
9-6. 金属的热电子发射……240
9-7. 发射电子的能量分布……243
9-8. 金属的場增强电子发射……245
9-9. 由于吸附原子所引起的功函数的改变……248
9-10. 两种金属之间的接触电势……251
9-11. 金属的光电效应……253
第十章 固体的能带理論 ……259
10-1. 导言……259
10-2. 布洛赫定理……261
10-3. 克龙尼希-潘纳模型 ……264
10-4. 按照能带理论电子在一维空间的运动……269
10-5. 金属、绝缘体和本征半导体之间的区别 ……272
10-6. “空穴”的概念……274
10-7. 电子在三维晶格里的运动……274
10-8. 紧束缚电子近似……279
10-9. 对一种简单立方晶格的应用……283
10-10. 布里渊区;态密度;能带的迭交……286
10-11. 金属的布里渊区结构……290
10-12. 态密度及软X射线发射谱……292
10-13. 维格纳-赛茨近似与金属的结合能 ……293
第十一章 金属的传导率 ……299
11-1. 金属电导率的一些特性……299
11-2. 一个导致稳恆态的简单模型,漂移速度和弛豫时间 ……300
11-3. 玻耳兹曼输运方程……302
11-4. 索莫菲的电导理论……305

11-5. 金属中的平均自由程……308
11-6. 电阻率特性的定性讨论……310
11-7. 用电子-声子碰撞来描写的热散射……314
11-8. 低温下的电导率……317
11-9. 绝缘体的热导率……320
11-10. 金属的热导率……325
11-11. 金属的霍耳效应……327
第十二章 絕緣体和半导体中的电子分布……331
12-1. 费米分布……331
12-2. 绝缘体的一种简化模型……332
12-3. 绝缘体和本征半导体的改进了的模型……334
12-4. 杂质半导体的模型……336
12-5. 半导体中的热电子发射……340
12-6. 半导体中电子气的简并化……342
第十三章 非极化半导体……345
13-1. 引论……345
13-2. 四族元素的某些晶格性质……346
13-3. 具有一种电荷载流子的半导体的电导率及霍耳效应……352
13-4. 由不同散射过程所确定的迁移率及霍耳效应……355
13-5. 与实验的比较……358
13-6. 硅和锗中的等能面和有效质量……361
13-7. 少数载流子的寿命及扩散……368
13-8. 金属间化合物……371
第十四章 整流器及晶体管……375
14-1. 两块金属之间的势垒层的整流性质……375
14-2. 金属半导体接触的肖特基理论……376
14-3. 整流的单载流子理论……378
14-4. 半导体中的表面态……382
14-5. 整流的双载流子理论……384
14-6. p-n 结整流器……385
14-7. 晶体管……389

第十五章 碱金属卤化物的电学性质 ……………………394
15-1. 离子晶体中电子的光激发及热激发……………………394
15-2. 离子晶体中的上满带和导带……………………397
15-3. 碱金属卤化物的紫外光谱;激子 ……………………400
15-4. 单离子中电子-空穴相互作用的实例 ……………………404
15-5. 定性地讨论晶格缺陷对电子能级的影响……………………404
15-6. 包含过剩金属的非化学比晶体……………………406
15-7. F 心转变成 F' 心以及相反的转变 ……………………413
15-8. 包含过剩金属的晶体的光电导……………………417
15-9. 碱金属卤化物中的光电效应……………………421
15-10. F 心的集聚及胶体……………………423
15-11. 霍耳效应及电子迁移率……………………423
15-12. 过剩卤族引起的色心……………………424
15-13. 用X射线照射产生的色心……………………425
第十六章 发光 ……………………429
16-1. 概述……………………429
16-2. 激发与发射……………………430
16-3. 衰减机制……………………434
16-4. 用鉈激活的碱金属卤化物……………………437
16-5. 硫化物磷光体……………………441
16-6. 場致发光……………………445
第十七章 次級电子发射 ……………………450
17-1. 次级电子……………………450
17-2. 实验的产额曲线……………………452
17-3. 次级发射的简单理论;普适产额曲线 ……………………455
17-4. 简单理论与实验的比较……………………460
17-5. 次级电子产额随入射角而改变……………………462
17-6. 巴鲁迪的金属次级电子发射理论……………………463
17-7. 产生次级电子的波动力学理论……………………468
17-8. 在逸出机制中需要考虑的相互作用;决定高产额和低产额的因素……………………473

17-9.　绝缘体中大级电子产额的温度效应……475
17-10.　绝缘体中施主能级对大级电子产额的可能影响……478
第十八章　逆磁性与顺磁性……481
18-1.　引论……481
18-2.　永久磁偶极子的起源……483
18-3.　逆磁性与拉莫进动……487
18-4.　静态顺磁磁化率……489
18-5.　对于顺磁盐类的理论与实验的比较……492
18-6.　原子核的顺磁性……494
18-7.　电子在磁場里的哈密頓量……494
18-8.　绝热退磁原理……496
第十九章　鉄磁性、反鉄磁性及亚鉄磁性……500

鉄　磁　性

19-1.　引论……500
19-2.　外斯分子場……502
19-3.　外斯理论与实验的比较……504
19-4.　外斯場的解释……508
19-5.　关于磁畴的定性叙述……512
19-6.　各向异性能……516
19-7.　布洛赫壁的厚度及能量……517
19-8.　矫顽力和滞后作用……519

反　鉄　磁　性

19-9.　引论……520
19-10.　双子晶格模型……522
19-11.　超交换相互作用……527

亚　鉄　磁　性

19-12.　鉄氧体的结构……529

19-13．饱和磁化强度……529
19-14．涅耳理论的要点……531
第二十章 磁性弛豫及共振现象……537

顺磁弛豫

20-1． 唯象的描述……537
20-2． 弛豫机制……538
20-3． 自旋-晶格弛豫……540
20-4． 自旋-自旋弛豫……543

核磁共振

20-5． 原子核的磁矩……545
20-6． 共振吸收所要求的条件……546
20-7． 布洛赫方程和复磁化率……548
20-8． 分子运动对弛豫时间的影响……552
20-9． 对固体物理的一些应用……554
20-10．原子核磁矩的测定……557

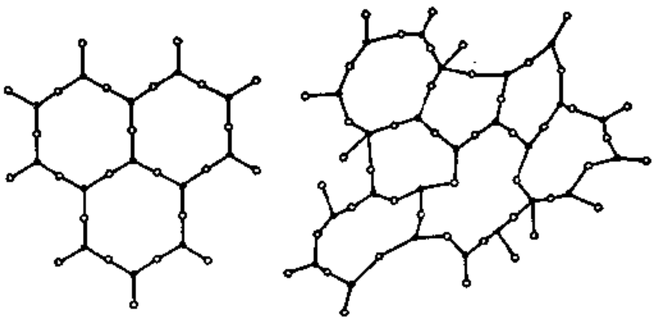
共它的共振及弛豫效应

20-11．顺磁共振……558
20-12．鉄磁共振和弛豫……560
20-13．鉄氧体中的起始磁导率与频率的关系……561
附 录……566
A．平衡的热力学条件……566
B．在一个盒子中的粒子的波动力学……567
C．不可分辨的粒子及泡利原理……568
D．费米統计……570
E．玻耳兹曼关系……572
F．几个常见的物理常数……574
内容索引……576

第一章 結晶态

1-1. 固体的結晶态

各种元素以及它們的化合物通常以三种聚集态出現：固态，液态及气态．在固体及液体里，相邻原子之間的距离为几个埃的数量級，即是每立方厘米里含有 10^{22}—10^{23} 个原子．可以将此与在一个大气压及室温下的气体密度作比較，此气体的密度是每立方厘米 2.7×10^{19} 个分子，相应的分子之間的平均距离等于三十埃左右．



(a) (b)

图 1-1． 說明晶体(a)和玻璃(b)的差别的示意图．[取自 W. H. Zacharaisen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932)]

在晶状固体里，原子按着一定的規則堆集，形成一种三維的图案，这种图案可由某种单位图案在三維空間重复排列得出；在图 1-1a 和图 1-3 里举出了二維空間的例子．某一块物质，当其整体具有这种图案的周期性时，便称之为单晶体．在多晶物质里，結构的周期性被所謂晶粒間界所間断；其中具有周期性結构的各个晶

粒的大小可以是从宏观的尺度一直到几个埃．因为晶体的主要特点是其結构的周期性，当晶粒或微晶的大小变成与图案单位可以比拟时，便不能再称之为晶体，而称之"非晶的"物質了．在大多数固体里，結晶态是一种自然态，因为原子有序排列的能量比原子无規則堆集的能量要低．不过，当原子的活动性受到抑制、它們沒有机会作应有的排列时，便可能形成非晶物質．在低温下作为分解物而形成的非晶碳，便是一个例子．某些聚合物由非常大而又不規則的分子組成，在这种情况下便不容易获得晶状的堆集．在另外一些場合里，固态可以相当于一种过冷的液体状态，其中液态的分子排列被冻結在里面了；由于快速的冷却及液体的高粘滞性，晶体可能沒有时間来生长，便得到玻璃态的物質（參看图 1-1b）．在退火时，这类玻璃态的物質也可以結晶（脫硫），这是用过石英的每个实驗者所熟知的事．在这本书里我們主要只討論一般被认为是結晶体的固体．

虽然我們通常把固体当作是原子的一种排列，其中各原子占有着固定的相对位置，但情况不一定就是这样．当然，在任何晶体里，原子会在其平衡位置附近进行振动，这个課題将在第二章里討論．不过，在某些固体里，特殊的原子集团可以在某种程度上具有轉动的自由度．例如，在具有熟知的 NaCl 結构（參看图 5-1）的 KCN 中，即令在室温下，CN^- 离子也是在轉动的[1]；碳原子和氮原子在晶格里都不占据固定的位置，而是分布在一些可能的位置上．同样，长鏈的分子可以繞其长軸轉动，板形离子集团，如 NO_3^-，可以在板面內轉动．不过，在这些晶体里仍然保持着三維空間的規律性．也許我們可以說这些晶体是部分溶化了的．当温度足够低时轉动就受到了抑制．

在另外一类晶体里，即"液态晶体"里，只有二維或一維的規律

---

1) 例如參看，C. W. Bunn, *Chemical Crystallography*, Oxford, New York, 1946, pp. 329—331.

性[2]，这种晶体事实上会流动并会沿毛細管向上升．正常晶体只有在外力作用下才呈現出流动(参看第三章)．已知液态晶体的例子有好几百个，大部分是有机化合物，如油酸銨 $C_{17}H_{33}COONH_4$．本书不討論它們．

虽然在本章里我們将假定所討論的晶体是“完美”的，但在本书的其余部分讀者将有充分的机会認識到，固体的許多性質是由晶格缺陷决定的；所指缺陷有杂質、空格点、原子占据了按晶体結构“不应該”占据的位置，等等．不过，因为在本章里我們主要是研究晶体的結构及其測定，故可以暫时忽略这些缺陷．

在液体里，原子或分子是处在不断的运动中，所以沒有晶状結构．但是，人們不应該据此便以为原子的排列是完全沒有規律的．就是在液体里也有着一定程度的有序，不过只限于相对較小的距离而已．为了說明晶体中的“长程有序”与液体中的“短程有序”的区别，让我們考虑鉀的固态和液态．象别的碱金属一样，鉀具有体心立方結构（图 1-4b），在 20℃ 时立方边为 5.344 埃．若我們取晶体中某一給定的K原子的核为原点，把其它K原子的数目作为从这个中心原子算起的径距 r 的函数画出，便会在距原点的某些特定距离处得到若干条竖直綫，如图 1-2a 所示．例如，在距离为 $\frac{1}{2}a\sqrt{3}$ 处有八个原子，在距离为 a 处有六个原子，等等．在液态时情形就不大一样．若坐标的原点是附着在某一給定的K原子上，并随着这个原子而运动．在某一給定瞬間其它原子将处于某种組态，但这种組态随时間不断地在改变着．将这些不同的組态对时間平均，便可把原子核的平均数作为距中心原子的距离的函数繪出图来．实际上从X射綫衍射实驗可以得到这种知識．这样，在图 1-2b 里用实綫画出的曲綫 $f(r)$ 便代表在 70℃ 时每立方

2) J. D. Bernal and W. A. Wooster, *Ann. Repts. Chem. Soc.*, **28**, 262 (1932); J. T. Randall, *The Diffraction of X-rays and Electrons by Amorphous Solids, Liquids and Gases*, Chapman and Hall, London, 1934; W. Voigt, *Physik. Z.*, **17**, 76, 153 (1917).

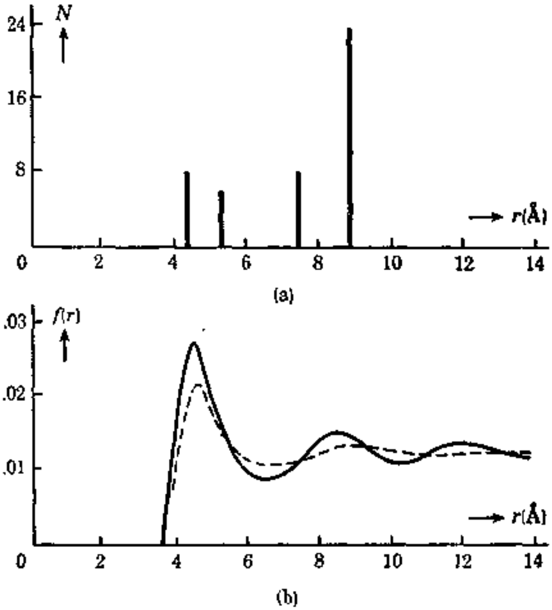


图 1-2. 金属钾中的K原子数,(a)与给定K原子的径距的函数关系(20℃);(b)实线和虚线分别代表 70℃ 和 395℃ 时K原子在液态下的密度 $f(r)$.[取自 Thomas and Gingrich, 见 3)]

埃內K原子的密度作为对液体內距离任一K原子的径距的函数[3];虛綫则相当于 395℃ 时的情形. 注意,图 1-2a 里的一組分立綫轉变成了一条連續曲綫. 而且,在 70℃ 曲綫里只有头几"层"的其它原子可以分辨出来,而在 395℃ 的曲綫里則只有头两层才比較明显. 在約大于十埃的距离时,这两条曲綫显示出很少的結构或者沒有結构,密度变成与 r 无关;但是,在晶体中,至少当晶体是单晶时,分立綫将扩张到整块物質. 値得指出的是: $4\pi r^2 f(r)$ 对第一峯的积分决定了中心原子的平均最近邻数;对碱金属而言,如在固态中一样,我們发現此积分近似等于八个最近邻,如在固态中一样

3) D. E. Thomas and N. S. Gingrich, *Phys. Rev.*, **56**, 415 (1938); 关于这个课题的综述,请参看 N. S. Gingrich, *Revs. Mod. Phys.*, **15**, 90 (1943).

(只是在那里,这个数是恰好等于八).

1-2. 晶胞及布喇菲晶格

結构的周期性是晶体的一种基本特性，我們現在来对它作較为进一步的討論．考慮一种二維晶体的一部分，其原子的排列图案如图 1-3 所示．每一个原子集团(此处是一点和两个圈)称为一个图案单位．我們看到，若把如 $ABCD$ 的平行四边形分别地按与 AB 和 AD 对应的矢量 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 重复平移，就可得到整个图案;所以称 $ABCD$ 为一个"晶胞"．晶胞的选择并不是唯一的；例如，$EFGH$ 和 $KLMN$ 以及其它的許多取法也同样能满足这个目的．因为每一个位于角点上的单位图案属于四个相邻的平行四边形，而每一个位于一边上的单位图案属于两个相邻的平行四边形，故上述三个晶胞每个都包含着一个单位图案．所有包含一个单位图案的晶胞其面积是相等的．选取具有最短边长的平行四边形作为晶胞通常是較为便利的．

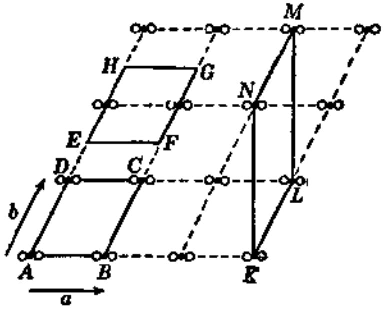
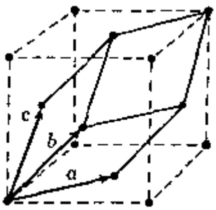


图 1-3. 二维晶体及各种晶胞.

在三維空間，可以用类似的步驟把平行六面体按一种有規則的方式堆集起来;同样,只在角点上具有单位图案的晶胞才会是一个便利的晶胞.不过,有时候,为了下面会交待的某些理由,可以选用包含多于一个单位图案的"复晶胞"．例如,考慮图 1-4a 所示的鎳晶体里的原子排列．真正的晶胞相当于由平移矢量 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 所形成的平行六面体；它只在角上具有 Ni 原子，即每个晶胞只含有一个原子．另一方面,也可以把晶格分成为一系列的立方体,使每个立方体在各个角上和各面的中心都具有原子．把一个这样的立方体当作是新的"晶胞"是便利的,虽然它包含了四个原子而其体



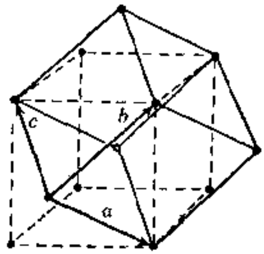


图 1-4. f.c.c. 和 b.c.c. 晶格中的眞晶胞(实线)及复晶胞(虚线).

积也为"眞"晶胞的四倍. 我們(不十分严格地)称这种面心立方体为"晶胞",虽然严格說来这是不正确的,因为它是四个晶胞的复合物. 选取这种面心立方体作为新晶胞的最重要的理由是: 在 Ni 中原子排列的对称性质与以立方体为眞晶胞的晶体的对称性质是相同的. 事实上,一个簡单立方体(只是在角上具有原子)的主要的对称元素是四条沿体对角綫穿过立方体的三重軸; 当晶体繞着任何一条这种軸作 120° 角轉动时,便会使它达到一个无法与原来位置区别开的位置. 可以看出,面心立方体具有着同样的对称性. 选用这种复晶胞的另一个理由是: 以立方晶軸作为参考比用相当于菱面体的晶軸要便利些.

类似地, 如图 1-4b 所示的碱金属結构可以描繪为体心立方(b.c.c.) 結构; 在这种情形中, 复晶胞包含有两个原子, 其体积为由矢量 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 所构成的眞晶胞的两倍. b.c.c. 結构也具有所要求的四条三重对称軸. 只有上述三种立方体(簡单的, f.c.c. 和 b.c.c.)是可能的立方結构. 例如,一个立方体,在角上以及在一对面或两对面的中心都具有原子,就不会具有四条三重对称軸,也就不具有立方对称.

为了要描写晶体的結构,布喇菲在 1848 年引入了空間晶格的概念. 空間晶格是一个数学的概念,它定义为空間无穷数目的点,这些点具有这样的性質: 围繞着某一个給定点的点的排列与围繞着任意另外一个点的点的排列是完全一样的. 例如, 在图 1-3 里

两組平行虛綫的交点便代表一个二維的空間晶格．这些綫的交点就是格点．根据上述对三种可能立方晶体的对称性所作的那种类型的考虑，布喇菲証明在三維空間里不会有比十四种更多的晶格．为了說明在空間晶格里点的排列，我們引用如图 1-5 所示的坐标系統．根据对軸长及它們之間的夹角所作的某些限制，我們可以区分出七种軸系或晶系；在表1-1里列出了七种晶系及其主要的对称元素．虽然我們不預备在此討論晶体的对称性質，但可以对表中出現的对称元素給出其定义[4]．若把一种晶体轉动 $(360/n)$ 度而能使晶体自我重合，則称这种晶体具有 n 重轉动軸．若在晶体中可以画一个包含晶体中心的平面，使晶体的一半为另外一半的反射，則称此晶体具有一个对称面．若对应于离中心点 $\boldsymbol{r}$ 处的每一个点而有一完全相同的点在 $-\boldsymbol{r}$ 处时，則称晶体

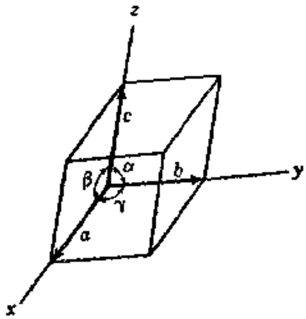


图 1-5． 晶轴．

表 1-1． 七种晶系和它們的主要对称性

晶　系	主　要　对　称　性	晶　胞　特　征
三　斜	无反射面，无对称轴	$a\neq b\neq c$；$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$
单　斜	一个二重轴或一个反射面	$a\neq b\neq c$；$\alpha=\beta=90^\circ\neq\gamma$
正　交	三个互相垂直的二重轴，或两个相交于一个二重轴的反射面	$a\neq b\neq c$；$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
四　角	一个四重轴或一个四重反映轴	$a=b\neq c$；$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
立　方	四个三重轴	$a=b=c$；$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
六　角	一个六重轴	三个同平面的相等的 a 轴，各轴间夹角 120°；第四个轴 c 与它们垂直；$c\neq a$
三　角	一个三重轴	$a=b=c$；$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$

4) 例如参看，A. Schoenflies, *Theorie der Kristall Struktur*, Bornträger, Berlin (1923), or W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig and Berlin, 1910.

具有一反映中心. 若用轉动和反映的联合步驟能使晶体自我重合时,则存在一个轉动-反映軸.

在图 1-6 中画出了十四种布喇菲晶格或空間晶格. 某些晶胞

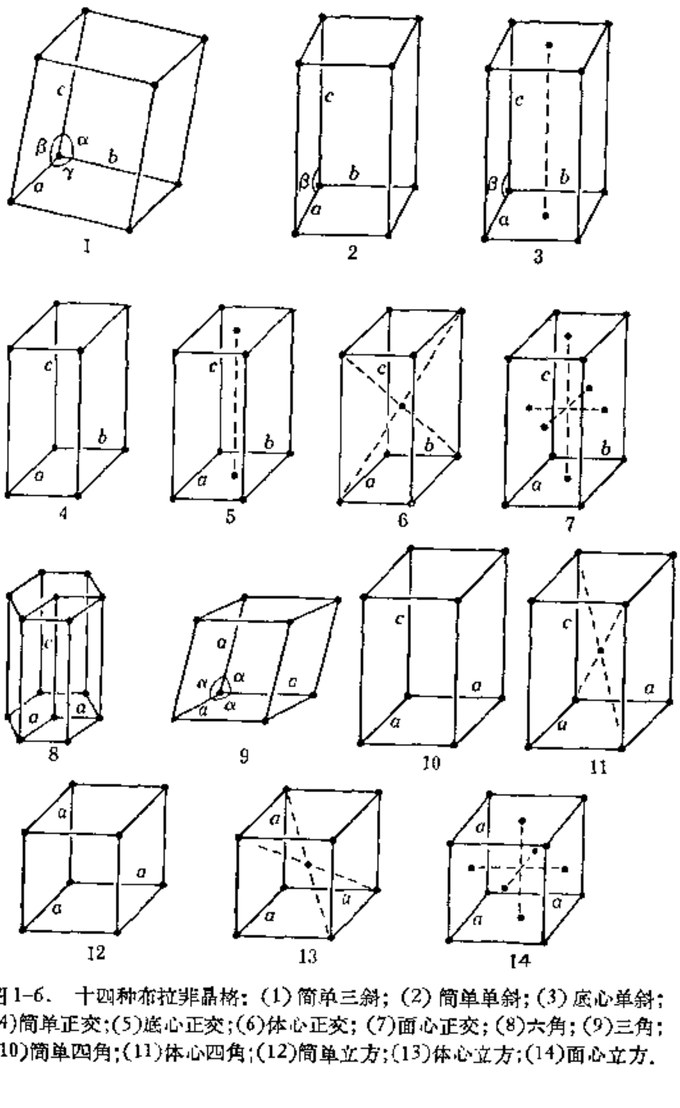


图 1-6. 十四种布拉菲晶格: (1) 簡单三斜; (2) 簡单单斜; (3) 底心单斜; (4)簡单正交; (5)底心正交; (6)体心正交; (7)面心正交; (8)六角; (9)三角; (10)簡单四角; (11)体心四角; (12)簡单立方; (13)体心立方; (14)面心立方.

只是在角上有点，称之为“簡单”晶胞．其它在体的中心或面的中心含有点的称为复晶胞．乍一看来，我們也許以为空間晶格要多于图 1-6 里所給出的．例如，我們也許会以为，在四角系里缺少了面心型的一类．然而讀者可以很容易地說服自己，只要选取另外的一組坐标軸，这种晶格就会全同于一个体心的四角晶格，只是其边长变为原长的 $1/\sqrt{2}$ 倍罢了．讀者自己还可以考慮其它的例子．

必須記住的是，空間晶格里的每个格点一般說来并不是代表单个的原子而是代表一个原子集团．例如，考慮图 13-1 里的金刚石結构；可以用一个 f.c.c. 的空間晶格来代表它，其中与每个格点相联系的有两个原子：一个原子是在格点本身的位置上，另一个原子則在由位移 $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ 所决定的点上．这便形成了一种典型的組态，其中任何一个給定原子都是被四个占据正四面体頂点的最近邻所包圍．关于个别元素的或化合物的晶体結构，将推迟到在考慮这些物質的物理性質时再作討論．

1-3. 密勒指数

可以把形成一个空間晶格的格点想象为占据在各种平行的平面組上；在图 1-7 里举出了把一个晶格分成这种平面組的一些例子．每一組平面相对于“晶胞”的軸有一特殊的取向．为了要标明这种取向，我們可以采用所謂密勒指数；它是这样定义的：若某給定平面組內的某一平面在晶軸上的截距为 pa, qb 和 rc（图 1-8），那么这一組平面的密勒指数便由下列三个数 h, k, l 来給出，其中

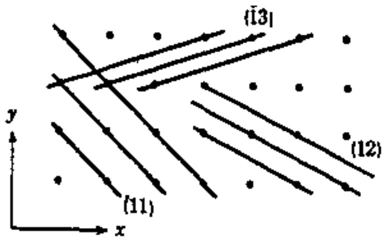


图 1-7．把一个方晶格分成原子平面的各种方式；图中标明了各种密勒指数．

$$h:k:l = 1/p:1/q:1/r \tag{1-1}$$

并要求 h, k, l 是满足式(1-1)的最小整数，即 h, k, l 沒有大于一的公因子．我們將遵循慣例用符号 (hkl) 来表示某一特定的平面組．我們再次着重声明，这些指数所指的不是一个平面而是一組平面．指数中的一个或几个可以是負数，即当所对应的截距为負数时；其表示方法是：$(\bar{h}kl)$，$(hk\bar{l})$ 等等．在图 1-7 里列出了某些平面的密勒指数．

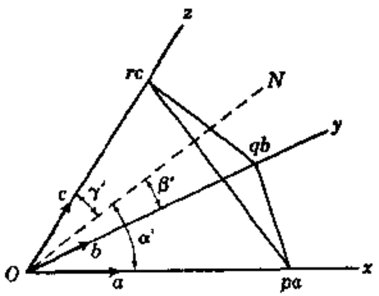


图 1-8．图示截距为 pa，qb，rc 的一个平面；ON 为此平面的法线．

当指数用曲括号括起来时，例如 $\{hkl\}$，它們便代表在晶体中等效的那些平面，即令它們的密勒指数可以是不同的．例如，在立方晶格里所有的立方面是等效的；为了要标明这样一羣平面，我們写为 $\{100\}$，它包括 (100)，(010)，(001)，$(\bar{1}00)$，$(0\bar{1}0)$，$(00\bar{1})$ 等平面．

为了标明晶体中的某个方向，我們用三个指数 u, v, w，把它們放在方括弧里，如 $[u, v, w]$；这些指数是整数而且沒有大于 1 的公因子．这种符号所标明的方向可以如下获得：相継从原点沿 a 軸移动距离 ua；沿 b 軸移动 vb；沿 c 軸移动 wc．連接原点与这样得到的一点的矢量就是 $[uvw]$ 所标明的方向．所以，在立方晶体里用 $[100]$ 来表示 x 軸，用 $[010]$ 来表示 y 軸，等等．晶体中一組等效的方向的全体用 $\langle uvw\rangle$ 这一类的符号来代表．

我們可以在此指出，一組平面的密勒指数与这組平面法綫的方向余弦是有关系的．令图 1-8 中 ON 法綫与晶軸之間的夹角分别为 α'，β' 和 γ'，便得到下面的关系式：

$$\cos\alpha' : \cos\beta' : \cos\gamma' = (1/pa):(1/qb):(1/rc) = \\ = (h/a):(k/b):(l/c) \qquad (1\text{-}2)$$

同时，在 (hkl) 組里相邻平面之間的距离是由密勒指数所决定的．从图 1-7 里已可明显地看出，当一个或几个密勒指数的值增加了

时，平面之間的距离也就减小了. 对于立方晶格而言，讀者可以証明相邻平面間的距离是由

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \tag{1-3}$$

給定的. 所以在(100)平面之間的距离是 a，在(110)平面之間的距离是 $a/\sqrt{2}$，在(111)平面之間則为 $a/\sqrt{3}$，等等. 对于别的晶系，也可得到类似的关系[5].

1-4. 簡单空間晶格对X射綫衍射的馮·劳厄理論

大家都熟知，当一束光綫經过一个有許多按規則排列的孔的屏时，若孔与孔之間的距离与所用光波波長属于同一数量級，則可能观察到干涉現象. X射綫被固体中的原子所衍射是一种与此完全类似的現象，在这种情形中，电磁波輻射的波長与固体里原子之間的間距是同一数量級，即是，同属于一埃的数量級. 在1912年馮·劳厄首先提出用X射綫作为研究晶体結构的工具，后来W.H.布喇格和W.L.布喇格作了进一步的发展. 本节将簡短地討論X射綫的衍射原理.

当电子受到一束单色X射綫作用时，輻射的电場矢量迫使它发生振动，其振动頻率与入射光束相同. 由于电子受到加速的結果，反过来会在所有的方向上发射出具有同样波長的輻射. 于是，在一个原子內的所有电子都以这种方式对X射綫的散射作出貢献.（非弹性散射将在后面几章里討論.）

稍微談一談一个单原子的散射或許是适当的. 显然，若入射輻射的波長比原子的綫度大得多，則原子里的各电子所发射出来的子波差不多是同相的. 但是，在衍射工作中所用X射綫的波長是与原子直径属于同一数量級的（这是要得到衍射图紋所必需的条件），因此，一个原子里各电子所发射出来的子波一般講来是彼

5) 例如参看，C. S. Barrett, *Structure of Metals*, 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1952, p. 633.

此异相的．結果，这些子波将因干涉而彼此抵消一部分，因而，由一个包含 Z 个电子的原子所散射的輻射，其振幅要小于一个自由电子所散射的輻射的振幅与原子里电子数的乘积．不过，我們可以把一个原子当作是一个具有有效原子散射因子 f_r 的散射中心，有效原子散射因子定义为該原子所散射的波的振幅与一个自由电子所散射的波的振幅之比(对同一入射光束而言)．在 1-6 节里还要进一步討論这个問題．

在晶体中所牵涉到的是按某种图案排列的許多原子的散射．为簡单計，讓我們考慮一个原子間距为 a 的一維原子列．假定入射波面与原子列平行，則得到如图 1-9 所示的图画．由各原子所

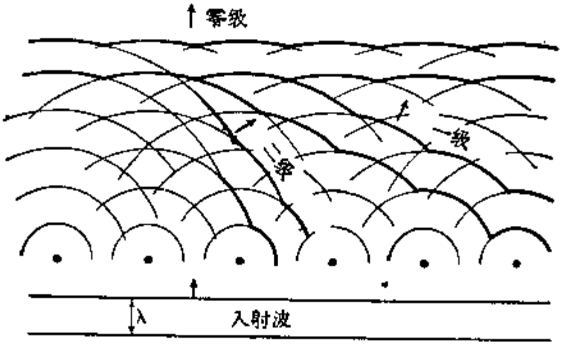


图 1-9．散射波的加強产生各级衍射光束．

发射出的子波的包络构成新的波面，同时我們看到，除开与入射光束平行传播的光束以外(零級)，还有一些沿别的方向的衍射光束(第一級，第二級，等等)．所以，虽然各个原子把輻射向所有方向散射，但只是在几个方向上这些子波才互相增強．产生这些衍射光束的条件可以容易地如下得到：在图 1-10 里，若 AB 为入射光束的波面，CD 为衍射光束的波面．于是，因为一个波面是所有同相点的集合体，我們必須要求光程差($AC - BD$)为光束波长的整倍数．所以只有滿足下式时才能观察到衍射光束：

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = e\lambda, \text{ 此处 } e = 0, 1, 2, 3, \cdots \quad (1-4)$$

对于給定的值 α_0, a, λ 和 e, α 只有一个可能值. 我們注意到只是在 $\cos\alpha \leqslant 1$ 也同时成立时,这个値才存在. 設对于 e 的某值有一 α 值与之相对应, 衍射光束的方向便以原子列为軸而形成一个方向錐面, 如图 1-10 所示. 所以把一束单色X射綫射到一列原子上,就会产生代表衍射光束方向的一族錐面.

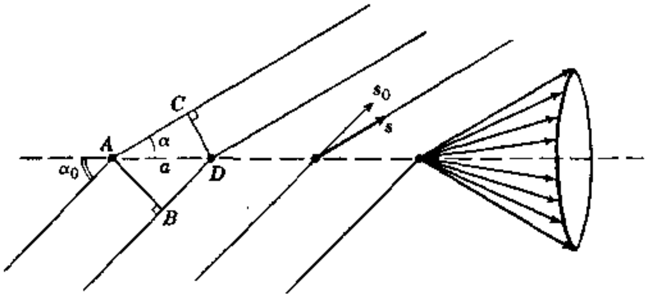


图 1-10. 若要获得增強, $AC - BD$ 就应该是波长的整数倍. 矢量 $\boldsymbol{s}_0$ 和 $\boldsymbol{s}$ 分别为入射和衍射方向上的单位矢量. 因为原子发射的是球形波, $\boldsymbol{s}$ 的可能方向圍繞着原子列而形成一錐面.

可以用矢量符号把方程(1-4)写出来; 若以 $\boldsymbol{s}_0$ 和 $\boldsymbol{s}$ 分别代表入射和衍射光束方向上的单位矢量(图 1-10), 若 $\boldsymbol{a}$ 代表从 A 到 D 的平移,便得:

$$\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0)=e\lambda \tag{1-5}$$

对于一个二維空間晶格,就必須滿足两个如(1-5)的条件. 每一个这样的条件定出代表可能的衍射光束的一組錐面.所以,若两者都必須滿足时, 則衍射光束的方向只可能是那些既属于第一組中一个錐面又属于第二組中一个錐面的方向. 故第二組条件大大限制了可能衍射的光束数,这就是說,使它們限于只是由两个方向錐面的交綫所决定的方向.

对于三維晶格来說,条件就更严格. 例如,考虑一个其晶胞由初基平移 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 所形成的簡单空間晶格, 若要有衍射产生, 就必須滿足下面的光程差方程:

$$a(\cos\alpha-\cos\alpha_0)=\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0)=e\lambda$$
$$b(\cos\beta-\cos\beta_0)=\boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0)=f\lambda \qquad (1\text{-}6)$$
$$c(\cos\gamma-\cos\gamma_0)=\boldsymbol{c}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0)=g\lambda$$

此处 e, f, g 为整数; α_0, β_0, γ_0 和 α, β, γ 分别代表入射光束和衍射光束与 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 軸之間的夹角. 这就是馮·劳厄方程. 应該指出的是,对于某个給定的 λ 値和任意一个入射方向 $\boldsymbol{s}_0$,一般說来是不可能找到一个方向 $\boldsymbol{s}$ 适合于式(1-6)的. 換句話說,一束单色X射綫沿任意方向射到晶体上时, 一般說来是不会观察到衍射的. 这是容易領会的,只要記得: 对一种二維晶格来說,只是沿特殊的方向才会有衍射光束, 而这些方向一般說来并不是在三維情形所要求的第三个条件所决定的方向錐面的一部分.所以,只是对于特殊入射角才会观察到衍射; 也正是这种限制使得X射綫衍射成为研究晶体結构的有用工具. 当我們在下面討論布喇格公式时, 这一点会变得更为清楚. 在作此討論以前, 現在就一种簡单立方晶格的情形把式(1-6)重写一下是有用的. 假定 $a=b=c$,把(1-6)中各方程平方后相加便得:

$$2a^2(1-\cos\alpha\cos\alpha_0-\cos\beta\cos\beta_0-\cos\gamma\cos\gamma_0)=\lambda^2(e^2+f^2+g^2)$$

現在,若 ϕ 代表入射与衍射光束之間的夹角,我們便可写出:

$$2(1-\cos\phi)=4\sin^2(\phi/2)=(\lambda^2/a^2)(e^2+f^2+g^2) \qquad (1\text{-}7)$$

以这种形式出現的馮·劳厄方程与布喇格公式是紧密地連系着的.

1-5. X射綫衍射的布喇格理論

布喇格从略为不同的观点来考虑X射綫的衍射問題. 虽然这种概念只就本身而言并不是完全令人满意的, 因为它牵涉到某些不是显而易見的假設,不过它推証出与劳厄方法完全相同的結果,并因而証实它是合理的. 布喇格把X射綫由晶体的衍射当作是由原子平面反射的問題来考虑. 在图 1-11 里考虑一組密勒指数为 (hkl) 的平行的原子平面, 其相邻平面之間的距离为 d_{hkl}. 若我們仿照布喇格, 假定X射綫束从原子平面上按斯涅耳定律反射 (即

是，入射、反射光束和法綫在同一平面內，入射角与反射角相等)，我們看到，只是当光程差为波长 λ 的整倍数时光綫 1 和 2 才会在反射方向上互相增強．这是必要的，因为波面代表所有同相的点．于是，我們根据此图便得到从所考慮的这組平面反射的条件为：

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda,\ \text{而}\ n = 0,\ 1,\ 2,\ 3\cdots \qquad (1\text{-}8)$$

n 值代表反射的級数．这个条件立即表明，对于給定的 d_{hkl} 和 λ 值、且 n 为整数时，只在某一特殊的 θ 角上才能产生这种反射．这样，我們便得到与上面相同的結論，这就是說，一束单色 X 射綫以任意角 θ 射到晶体上时，一般說来是不能得到反射的．同时，因为 $\sin\theta \leqslant 1$，$d \approx 10^{-8}$ 厘米，我們看到，只是当 λ 为10^{-8} 厘米的数量級或者更小一些时才能观察到反射．正是为了这个理由，在这种实驗里要用 X 射綫．

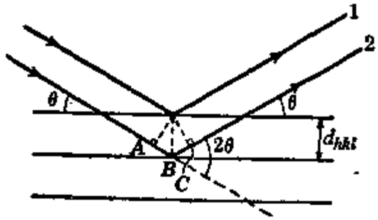


图 1-11．当 $AB + BC$ 等于波长的整倍数时，从相邻平面反射的光束将会互相增強；据此立即可得方程(1-8)．

現在我們将証明，布喇格所給的条件(1-8)与按馮・劳厄方法所推出的条件(1-6)是等价的．为簡单計赴我們考慮一种簡单立方晶格，于是我們必須比較(1-7)和(1-8)．首先，根据 ϕ 角的定义和图 1-11，显然 $\phi/2 = \theta$．同时，在立方晶格中，利用密勒指数为 (hkl) 的相邻平面之間的間距公式(1-3)，便可把(1-8)写成

$$2a\sin\theta = \lambda n(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \qquad (1\text{-}9)$$

所以，若令整数 e, f, g 分别等于 nh, nk, nl，在馮・劳厄方法里用整数 e, f, g 所定出的衍射光束，便可解释为是在布喇格理論里从一組平面 (hkl) 上的第 n 級反射．反射的級数 n 直接就等于整数 e, f, g 的最大公因子．

1-6. 原子散射因子

到目前为止，我們只考虑了簡单結构的衍射条件，在这种結构

里只是在晶胞的角点上才有原子．显然，被实际晶体所衍射的光束的強度会与晶胞內原子的配置以及这些原子的散射能力有关．反过来，衍射光束的強度应該能提供有关晶胞內原子組态的知識，所以在X射綫衍射工作中必須把強度当作是一个重要的物理量．在这一节里我們将考虑原子散射因子；在下一节里要討論衍射光束的強度与晶胞內原子組态之間的关系．

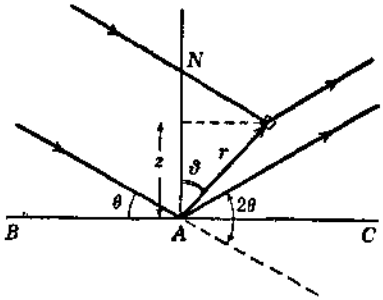


图 1-12．原子散射因子的计算．AN 为反射平面 BAC 的法线．所有矢量都是画在书页平面之内，故沒有标出方位角 ϕ．

在 1-4 节的开头我們提到过，原子散射因子 f_i 是这样定义的：被原子所散射的电磁波的振幅与被一个自由电子所散射的波的振幅之比．我們参考图 1-12 来計算对于給定波长 λ 的原子散射因子．令 A 为原子的中心，誁我們考虑一入射光束与一散射光束，两者之間的夹角为 2θ．我們可以取球坐标系 r，ϑ，ϕ 的 z 軸沿 AN，此处 AN 是“反射平面” BAC 的法綫．若假定原子里的电荷分布是球形对称的，我們便可引入一个函数 $\rho(r)$ 来代表距原子核 A 为 r 处的电子密度．所以在 r 处，体积元里的电子数便等于 $\rho(r)r^2dr\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\phi$．現在誁我們考虑被这个电荷元所散射的射綫与当这些电荷都集中在 A 点时被它們所散射的射綫之間的相差．按照前一节里的討論可以得出，这个相差只是由 $z=r\cos\vartheta$ 所决定，事实上等于：

$$\varphi=(4\pi z/\lambda)\sin\theta=(4\pi/\lambda)r\cos\vartheta\sin\theta \qquad (1\text{-}10)$$

另一方面，散射波振幅的絕对值自然与电荷的位置无关而只与电荷量成比例．被所考虑的电荷元所散射的波的复振幅与被在 A 处的同样电荷所散射的波的复振幅之比因而就是 $e^{i\varphi}$．因此原子散射因子为：

$$f_s = \int_{r=0}^{\infty}\int_{\vartheta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi} e^{i\varphi}\rho(r) r^2 dr \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\phi$$

用(1-10)的φ代入,此积分变成:

$$f_s = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin kr}{kr} dr, \text{此处 } k = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)\sin\theta \qquad (1\text{-}11)$$

我們注意到$\int 4\pi r^2\rho(r)dr$等于原子里的总电子数 Z，所以只是在$\theta = 0$时原子散射因子才等于 Z，在其它散射角度时都是小于 Z. 从(1-11)可以看出，为了計算f_s需要知道原子里的电荷分布. 作为一个例子我們在图 1-13 里绘出了鎂的原子散射因子与$(\sin\theta/\lambda)$的函数关系. 这种曲綫所根据的电荷分布可以用哈特勒近似算出，或者当原子中的电子数很大时(在銣以上)，用托馬斯和費密所发展的統計模型得出[6]. 在某些情形中，即是説对一些結构簡单的固体，可以用实驗方法根据強度測量求得原子散射因子. 一般説来与理論曲綫的吻合是良好的.

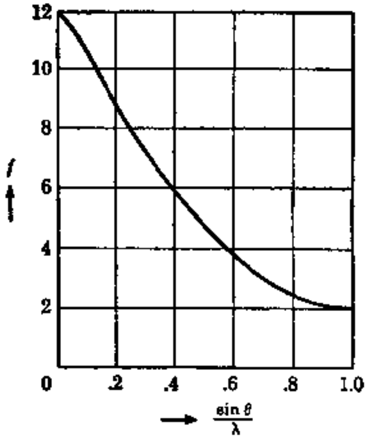


图 1-13. 鎂的原子散射因子与$(\sin\theta/\lambda)$的函数关系，λ以埃作单位.

1-7. X 射綫強度和晶胞里的原子組态

为了説明我們在此处要討論的問題，訨我們考虑一个特别簡单的例子. 在图 1-14 里开始时假定只是在立方晶胞的角上才有原

6) 关于原子的和离子的散射因子数值，請参看 R. W. James and G. W. Brindley, *Z. Krist.*, **78**, 470 (1931); *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Vol. 2, Bornträger, Berlin, 1935.

子．对于这样一种簡单晶格(順便可以提一句,这种晶格在自然界是沒有的),由(001)平面組所引起的第一級反射,可以在按(1-8)由

$$2d_{001}\sin\theta = 2a\sin\theta = \lambda$$

所决定的特殊的布喇格角 θ 上观察到．对于这种反射，光綫 1 和 2 之間的光程差等于一个波长．現在假定在立方晶胞的中心也有一个原子，我們便可提出这样一个問題：在这种情形中上述的第一級反射強度会受到什么影响．在晶胞中心加入一个原子相当于在 (001) 各平面之間的中点处加入一組平面；而且在这些平面上单位面积里的原子密度与 (001) 面上的完全一样．現在，若光綫 1 和 2 之間的光程差是 λ，那末 1 和 3 之間的光程差便是 $\lambda/2$．由此可以明显地看出，在一个体心立方晶格中，(001) 面上的第一級反射強度为零，至少当各原子的散射因子相同时是这样．換句話說，結晶成 b.c.c. 晶格的一种元素，不会具有由 (001) 这一組平面引起的第一級反射．类似的考虑可以适用于别的反射以及别的原子組态．这导致反射綫中出現許多特征性的消光，利用它们就有可能对晶胞中的原子組态作出結論．若中心原子不同于角上的原子，所考虑的反射的強度就不会全等于零，而会产生一条相当弱的綫．对于第二級反射，光綫 1 和 2 之間的光程差是 2λ，1 和 3 之間的光程差为 λ；于是，在这种情形中，所有的光綫都将互相增強，在 b.c.c. 結构里也就会出現这条反射綫．

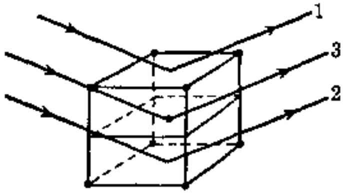


图 1-14．此图说明在体心立方晶格中 {100} 平面的第一级反射是不存在的．在 1 和 2 之间的光程差为 λ；在 1 和 3 之间的则为 $\lambda/2$．

現在来定量地討論这个問題．試我們考虑被一个具有由初基平移矢量 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 构成的晶胞的晶体所衍射的 X 射綫束的強度．晶胞中各角上原子所发射的波为同相时所必須滿足的条件是式 (1-6)．我們假定这些条件已滿足．更进一步，取某个角上的原子为原点，假定其它原子的座标可以用如

$$\boldsymbol{r}_k = u_k\boldsymbol{a} + v_k\boldsymbol{b} + w_k\boldsymbol{c} \tag{1-12}$$

的矢量来表示．类似于馮·劳厄方程(1-6)，可以得出，被原子 k 所散射的光束与被在原点的原子所散射的光束的相差为

$$\phi_k = (2\pi/\lambda)\boldsymbol{r}_k \cdot (\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_0) \tag{1-13}$$

此处 $\boldsymbol{s}_0$ 和 $\boldsymbol{s}$ 分别代表入射及散射束方向上的单位矢量．把(1-12)代入，并利用(1-6)，我們便得到

$$\varphi_k = 2\pi(u_k e + v_k f + w_k g) \tag{1-14}$$

类似于对原子散射因子所給的定义，我們可以便利地引入結构因子 F 如下：F 是被晶胞里所有原子散射的波的振幅与同一入射光束被一个自由电子所散射的振幅之比．考虑到(1-13)，原子 k 所产生的复振幅为 $f_{sk}e^{i\varphi_k}$，此处 f_{sk} 是原子 k 的原子散射因子．所以結构因子可以写作

$$F = \sum_k f_{sk}e^{i\varphi_k} = \sum_k f_{sk}e^{2\pi i(u_k e + v_k f + w_k g)} \tag{1-15}$$

此处求和是对晶胞內所有的原子求和．与此种求和相联系，我們要着重指出，在角上的一个原子属于八个晶胞，所以在求和里这样一个原子只能算 1/8．換句話說，所有角上的原子总起来只能产生一項．我們也可以这样来看这个問题：假使我們把晶胞內被各原子所散射的波的振幅以矢量方式相加，就会得到如图 1-15 的图画，此处 F 为合成的振幅．每个振幅有两个分量，$f_{sk}\cos\varphi_k$ 和 $f_{sk}\sin\varphi_k$，比例于振幅平方的強度于是变成比例

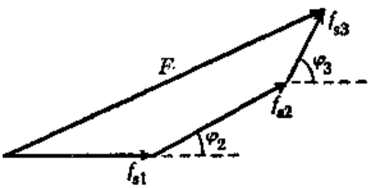


图 1-15． 图示由晶胞中不同原子所散射的波的振幅的矢量和，F 为各 f_{sk} 的合成量．

$$F^2 = \left(\sum_k f_{sk}\cos\varphi_k\right)^2 + \left(\sum_k f_{sk}\sin\varphi_k\right)^2 \tag{1-16}$$

于这表达式与 $|F|^2 = FF^*$ 恆等，此处 F 由(1-15)所決定，而 F^* 为 F 的共軛复数．φ_k 的值由(1-14)所給定．

在晶胞內所有的原子都相同的特殊情形中，所有的 f_{sk} 都相

等,于是我們可写出:

$$F = f_s \sum_k e^{2\pi i(u_k e + v_k f + w_k g)} \qquad (1\text{-}17)$$

用一个簡单的例子可以說明根据上述方法可以得到的結論．对于一个由相同原子所組成的体心立方晶格而言,求和包括 $u, v, w = 0, 0, 0$ 和 $u, v, w = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 的値(所有角原子合起来代表一个原子)．按照(1-14), $\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 = \pi(e + f + g)$．所以,对于由相同原子所組成的体心立方晶格而言,按(1-16)可得

$$|F|^2 = f_s^2\{[1 + \cos\pi(e + f + g)]^2 + \sin^2\pi(e + f + g)\}$$

結論是,若$(e + f + g)$为奇数, $|F|^2 = 0$, 相应的反射便等于零．但是,若$(e + f + g)$为偶数,就有 $|F|^2 = (2f_s)^2$,于是便有反射出現.我們让讀者当作一个习題去証明：对面心立方晶格而言,凡是 e, f, g 为混合的奇数和偶数例如 100,211,324 等的所有那些反射綫都等于零．对由相同原子所組成的立方晶格作这样的考慮后,所得結果示如图 1-16，图中标明的是在粉末实驗方法里会出現的反射綫．由于这些結构中的每一种具有它的特征性的图紋，这些結构便容易認識了．

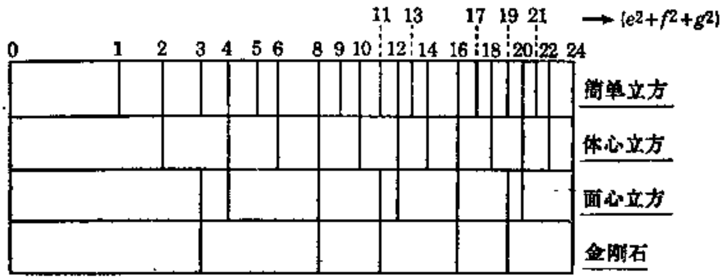


图 1-16．各种立方晶体的粉末图纹说明每一种晶体的特征性反射线与特征性消光．[经许可取之于 C. S. Barrett, *Structure of Metals*, McGraw-Hill, 2d. ed., 1952, p. 136]

1-8．X 射綫衍射的实驗方法

由于篇幅的限制，不可能詳細地討論在 X 射綫衍射工作中所

用的实验技术,不过,指出几点来可能是适宜的. 可以采用的方法主要有三种，从布喇格公式(1-8)卽可看出此点. 若所用为单色X射綫,则不是任意角θ都能满足方程(1-8). 由此，便产生了轉动单晶法. 此方法使得在一系列分立的θ值处出現反射. 自然，只是当我們有相当大的单晶可用时，这种方法才适用. 若情形不如此，若样品为粉末形式，则可使样品位置固定而采用单色X射綫. 此时之所以能观察到衍射图紋，是因为总有足够多的微晶其排列方向适合于布喇格方程. 經过适当的分析便能对某一反射确定其指数(hkl); 当所用的波长为已知时,便能由此算出原子間距参量. 在前节里討論过的反射綫的特征性消光，使得我們在許多情形中一看就能决定晶胞內的原子組态. 最后，还有馮·劳厄方法,在此法中我們把样品(单晶体)固定不动地置于一束白X射綫的照射下. 于是每一組平面便“选取”适于自己的波长来满足布喇格关系. 对于晶格常数的测定,这种方法沒有前两种有用,因为对于某一特定的反射其波长是不知道的. 不过，可以用这种方法来确定晶体的对称性. 关于实驗技术的綜論可以参看本章末所列的文献.

1-9. 晶体对电子的衍射

根据对几何光学与經典力学之間的关系所作的理論研究，德布罗意在1924年提出可以用波来描写粒子. 他預言，与一个具有动量$p = mv$的粒子相联系的波长,是由

$$\lambda = h/p \tag{1-18}$$

所决定. 此处h为普朗克常数. 粒子的波动性的最直接的証明之一是戴維孙和革末1927年所作的电子衍射实驗[7]. 他們得出結論說,若把一个电子和由(1-18)所給的波长联系起来,便可完全象解释X射綫的衍射图紋一样来解释所得到的衍射图紋. 只要电子的

7) C. Davisson and L. H. Germer, *Phys. Rev.*, **30**, 707 (1927).

速度比光速小得多,便可用加速电位V把电子的波长表示如下:

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \text{ 或 } \lambda = h/(2meV)^{\frac{1}{2}} \approx (150/V)^{\frac{1}{2}} \quad (1\text{-}19)$$

此处若V的单位为伏,则λ的单位就是埃.注意,只要150伏就可产生波长为1埃的电子;这与X射綫不同,在那里差不多需要12,000伏才能得到1埃的X射綫.虽然戴維孙和革末在他們創始的实验里只用30—600电子伏的电子,近代的衍射装置通常使用数量級为50千伏的电压,相当于$\lambda \approx 0.05$埃.在这种情形中,对(1-19)就必須加上相对論的改正;对50千电子伏的电子而言,这种改正使电子的波长差不多要减小2.5%.

波恩討論过对于电子的原子散射因子[8],莫特提出了一种簡化了的处理方法[9].与X射綫不同,电子被原子里的电子所散射,也被原子核散射.若电荷为球形分布,可以証明散射因子是由

$$E(\theta) = \frac{me^2}{2h^2}(Z - f_s)\frac{\lambda^2}{\sin^2\theta} \quad (1\text{-}20)$$

所給定.此处f_s为X射綫的散射因子,Z为原子核电荷,θ为布喇格角.正如对X射綫一样,对电子的散射因子随着θ值的增加而减小.不过,在X射綫与电子之間有着相当大的区别,即是原子对电子的散射比对X射綫更为有效.事实上,在所涉及的能量范围內,原子对电子的散射要強几个数量級.对于一种垂直入射的約为50千电子伏的电子,其弹性散射的穿透深度只有約500埃;对于在反射技术里所用的小角入射而言,沿垂直于表面方向测量出来的这种深度则只在50埃左右.所以电子衍射对表面薄层(例如对金属上氧化层)的結构的研究显然是特别有用的.用X射綫就不会检查出这类薄层来,因为所得到的图紋只代表整块物質的特征.我們可以指出,气体对电子的衍射比对X射綫的衍射所需要的曝光时間要短得多,这又是因为原子对电子的散射有着相对較

8) M. Born, *Z. Physik*, **38**, 803 (1926).

9) N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc.*, **127A**, 685 (1930).

高效率的結果.

1-10. 晶体对中子的衍射

我們在上面已看到，1 埃的 X 射綫要求 10^4 电子伏数量級的能量，而 1 埃的电子则要求約 10^2 电子伏. 現在，中子的質量差不多是电子的 2000 倍，按德布罗意关系式(1-18)与中子相联系的波长应該是具有同样速度的电子的波长的 1/2000 左右. 所以产生 1 埃的中子所需要的能量仅为 0.1 电子伏的数量級. 可以从鏈式反应堆里获得这种中子，并可从晶体上观察到衍射[10]. 除开原子具有磁性以外(参看下面)，中子主要由原子核所散射. 既然一个原子核的半径为 10^{-13} 厘米的数量級，而 $\lambda \gg 10^{-13}$ 厘米，所以原子散射因子几乎与散射角无关. 同时，散射能力并不随原子数而有規律地改变，因此輕元素如氫和碳等也可以产生相对地強的散射. 而輕元素对 X 射綫的散射自然是相对地弱的. 这样，就可以用中子衍射实驗来测定这类原子在晶状固体里的位置[11]. 中子衍射的另外一个重要方面是，由周期表中相邻元素所引起的散射可以相差相当大. 例如，用中子衍射我們能相当容易地测定一种合金如 FeCo 中的有序相，而用 X 射綫来作这种测定是困难的.

中子衍射特别重要的一个方面是它們在研究固体的磁性結构中的用途. 这是由于中子的磁矩与所討論的原子磁矩之間有相互作用的結果. 在順磁物質里，由于磁矩在空間无規則地排列着，因而这种相互作用便导致不相干的散射，結果就是一种漫射的背景. 这种磁性散射的背景便迭加在上述由原子核所产生的散射綫之上. 在鉄磁物質里，磁矩在磁疇里平行排列着，因而不存在这种漫射背景. 斯馬特想到，中子衍射也許可以提供一种方法来直接检查

10) W. H. Zinn, *Phys. Rev.*, **70**, 102A (1946); **71**, 752 (1947); L. B. Borst, A. J. Ulrich, C. L. Osborne, and B. Hasbrouck, *Phys. Rev.*, **70**, 108A (1946); **70**, 557 (1946).

11) C. G Shull, E. O. Wollan, G. A. Morton, and W. L. Davidson, *Phys. Rev.*, **73**, 830 (1948).

反鉄磁性(参看第十九章)[12]. 在反鉄磁固体里,某些特定的原子对的磁矩作反平行排列,因而从中子的观点看来,这样的原子彼此是不同的. 在图 1-17 里我們列举了在室温下和 80°K 下对粉末状 MnO 所得到的中子衍射图紋; 居里温度为 122°K, 只是在这个温度以下 MnO 才是反鉄磁的. 在室温的图紋里出現了相干衍射的峯,就象在 NaCl 結构的晶格里預期会出現的一样. 也可以看出磁性散射的漫射背景. 在低温图紋里显示出相同的峯,但除此而外,在根据晶胞的化学結构預期不到的位置出現了強的磁性反射綫. 不过,若引入一个为化学晶胞两倍的磁性晶胞,就能訊識这些反射

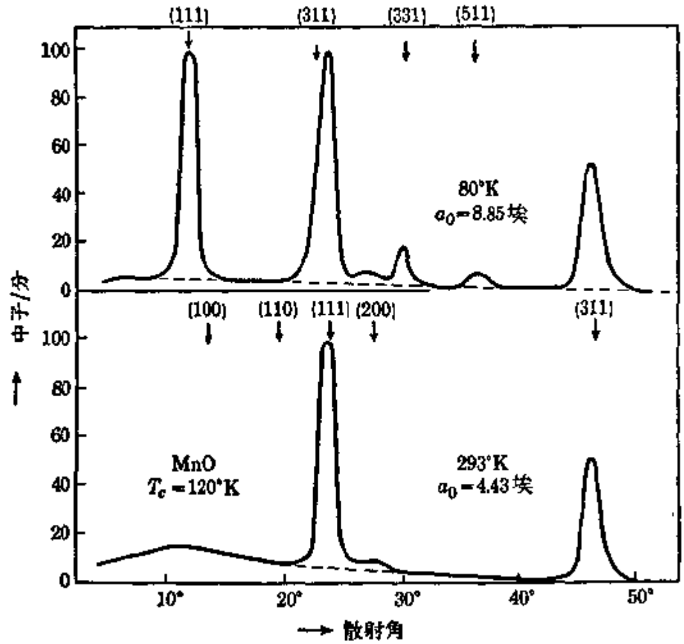


图 1-17. 在室温和 80°K 时 MnO 的中子衍射图纹. 磁性晶胞为化学晶胞的两倍.

12) C. G. Shull and J. S. Smart, *Phys. Rev.*, **76**, 1256 (1949).

綫了. 这样一个晶胞的确相当于一种反鉄磁物質.

自然,粒子的衍射并不限于电子和中子,对原子和分子也可以观察到衍射, 其相应的波长由德布罗意关系給出. 例如, 对 H, He, H_2 以及其他原子已經观察到了衍射[13].

1-11. 原子間的作用力及固体的分类

关于固体中原子或分子之間的作用力可在此定性地作几点說明. 因为在以后的章节中还要討論这个課題的某些方面, 此处不拟作任何詳細的討論.

根据固体存在这件事本身卽可得出两个一般的結論: (1) 在固体中的原子或分子之間必定有使它們結合在一起的吸引力;(2) 在原子之間同时必定有排斥力, 因为要用很大的外压才能把固体压縮到某种程度(两个結論对液体也适用). 为了說明这两种作用力的重要性, 让我們考虑就此方面而論的最簡单系統, 卽,形成一种穩定化合物的一对原子 A 和 B. 不考虑原子間作用力的物理起源,让我們假定,由于 A 原子的存在而引起的 B 原子的势能可以用如下形式的表达式給出:

$$E(r) = -\alpha/r^n + \beta/r^m \tag{1-21}$$

此处 r 是两个原子核之間的距离; α, β, m 和 n 为代表 A, B 分子的特性常数. 选取能量零点使得当两分子相距无穷远时 $E = 0$. 第一項为負,对应于与吸引力相联系的能量,第二(正)項对应于排斥力. 事实上, 两个原子間的作用力作为 r 的函数是由下式所給定:

$$F(r) = -dE/dr = -\frac{n\alpha}{r^{n+1}} + \frac{m\beta}{r^{m+1}} \tag{1-22}$$

形成一种化合物的两个原子 A 和 B 之間的能量和作用力如图1-18所示. 这个系統的穩定組态对应于在特定間距 $r = r_0$ 处出现的

13) 关于綜述,请参看,例如, I. Estermann, *Revs. Mod. Phys.*, **18**, 300 (1946).

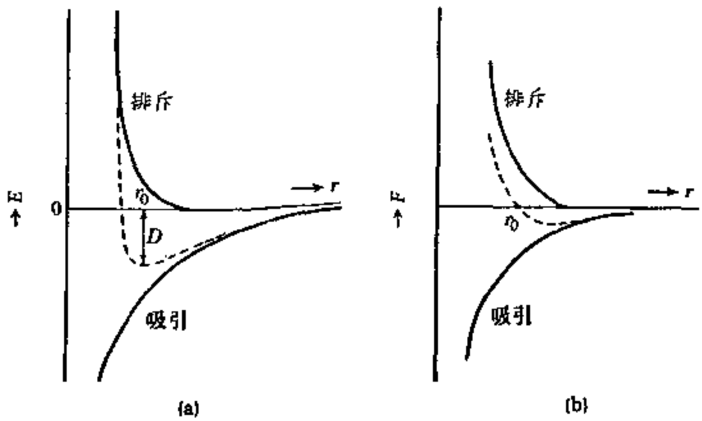


图 1-18. 两个原子之间的能量(a)和作用力(b)作为它们之间的间距 r 的函数的示意图. 虚线为吸引曲线和排斥曲线的和。

$E(r)$ 曲綫的最小値. 相应的能量 $E(r_0)$ 是負的; 所以正的量 $D=-E(r_0)$ 为这个分子的离解能, 即是把这两个原子分开所需要的能量. 例如在高温下,或者作为其他过程的結果(在这些过程中分子能够吸收足够能量),可以发生离解. 离解能为一个或几个电子伏的数量級.

假定能量曲綫具有一个最小点,便可根据条件

$$\left(\frac{dE}{dr}\right)_{r=r_0}=0,\ \text{即是}\ r_0^{m-n}=(m/n)(\beta/\alpha) \qquad (1\text{-}23)$$

用常数 α, β, m 和 n 表示出平衡距离 r_0 和与之对应的結合能 $E(r_0)$. 按 (1-22), 这个条件卽相当于要求吸引力与排斥力平衡, 即是 $F(r_0)=0$. 把(1-23)代入(1-21)便得出平衡态的能量

$$E(r_0)=-\alpha/r_0^n+\beta/r_0^m=-(\alpha/r_0^n)(1-n/m) \quad (1\text{-}24)$$

注意,在平衡时虽然吸引力与排斥力是相等的,但因为 $m\neq n$, 吸引能量与排斥能量是不相等的. 事实上,若 $m\gg n$, 总結合能主要由吸引能 $-\alpha/r_0^n$ 所决定.

正如我們从图1-18已經可以預料到的, 只是当 $m\gg n$ 时能量

曲綫上才可能有一最小值；所以一种化学鍵的形成要求排斥力的作用范围比吸引力的范围短。这一点利用 $E(r)$ 必須在 r_0 处有一最小值的条件 $(d^2E/dr^2)_{r=r_0}>0$，就可以容易地得到証明。事实上，这个条件使得

$$-n(n+1)\alpha/r_0^{n+2}+m(m+1)\beta/r_0^{m+2}>0$$

从(1-23)代入 r_0 值，此式立即給出

$$m>n \tag{1-25}$$

虽然在一般情形下不能够用(1-21)型的指数函数来精确地代表能量，但上述处理方法提供了一些有用的定性結論，这些結論可以推广到固体。在第五章里将对离子晶体給出这种推理法的一种应用。

固体中原子之間的作用力是靜电性質的；它們主要由組分原子的外层电子的空間分布方式所决定。固体的物理性質在相当大的程度上由电子的分布所决定，所以就有可能根据經驗把固体区分成几类分别与不同类型的电子分布相对应。关于化学鍵性質的討論必須请讀者去参考文献[14]。我們可以区分出下列几种极端的类型：

1. 离子晶体(NaCl, KF)，
2. 共价晶体(金刚石，SiC)，
3. 金属(Cu, Ag, Mg)，
4. 范德瓦耳斯晶体(氬，許多有机晶体)。

一开始就应該說明的是，有許多中間状态存在，一般說来在把某一固体归入以上某一类时应該愼重一些。

1. 离子晶体. 在离子晶体中一种原子里的一个或多个电子已轉移到另一种原子上，形成了正的和負的离子；例如，NaCl 可以当作是 Na^+ 和 Cl^- 离子构成的。这些晶体的結合能在很大程度上是

14) L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, 2d ed., Cornell University Press, Ithaca, 1945; J. A. A. Ketelaar, *Chemical Constitution*, Elsevier, New York, 1953.

由异极离子之間的庫伦作用所决定的，如在第五章里将要討論的一样。在高温时它們显示出离子性导电。与正和負离子的存在相联系的是，在紅外区域具有很強的光吸收系数。离子晶体是很容易劈裂开的。

2. 共价晶体。在共价晶体中，相邻的原子共有着它們的价电子形成很強的同极鍵或共价鍵。在 13-1 节里可以找到一些进一步的說明。共价晶体非常硬（金刚石，金刚砂），很不容易劈裂开，并具有很小的电导率及热导率。

3. 金属。在金属晶体中，原子里的外层电子具有高度的可动性，因此这些物質便具有很高的电导率和热导率。用一种簡化了的方式来說，金属的結合能主要由正离子与传导电子的“弥漫”的負电荷之間的庫伦作用所决定。在 10-13 节里将对金属的結合能作簡短的討論。

4. 范德瓦耳斯晶体。惰性气体的原子如氩，只有很小的（或者沒有）趨势要丟掉电子或者与别的原子共有电子。在液态或固态下的吸引力即是所謂的弥散力[15]，其起源如下：可以把一个原子的原子核及运动着的电子的联合体看作是一个振动的偶极子系統。因此相邻原子上的这些偶极子之間的相互作用引起比較弱的束縛（参看节 5-6）。在有机晶体中，結合能是由相邻分子之間的弥散力及永久偶极子之間的相互作用产生的（参看节 6-1）；这些作用力的总和称之为范德瓦耳斯力。与这种比較弱的作用力相联系的是低沸点和低融点。

在上述极端类型之間还有許多中間型的情形。一种有趣的中間型固体是半导体。半导体元素如 Ge 和 Si 是介于共价晶体和金属之間的固体。其化学鍵基本上是同极鍵，在絕对零度时它們是絕緣体，如金刚石一样。不过，在相邻原子間形成化学鍵的电子其束縛比在金刚石中要微弱得多；所以在室温时这些元素就已呈現

15) 关于初步的討論，请参看，例如，M. Born, *Atomic Physics*, 5th ed., Hafner, New York, 1951.

出一定程度的电导率，电导率随着温度的增加而增加. 在第十三章里要对这些元素作进一步的討論. 借助于摻杂，或者使离子晶体的組分与化学式所代表的組分有所偏离（“非化学比”化合物），离子晶体可以变成具有半导体性质的，在第十五章里將討論它們.

图 1-19 表出了賽兹对固体的一种分类（略有修改）[16]；同时标明了中間型的例子. 上面一排指的是元素，下面一排則指包含多于一种原子的固体；两种类型在范德瓦耳斯晶体处汇合（或許可以举出元素氬和化合物 CH_4 的例子）. 在眞正的合金与离子晶体之間有一羣金属間化合物，其中組成它們的金属成分具有不同的丟掉电子的傾向（Mg_3Sb_2）.

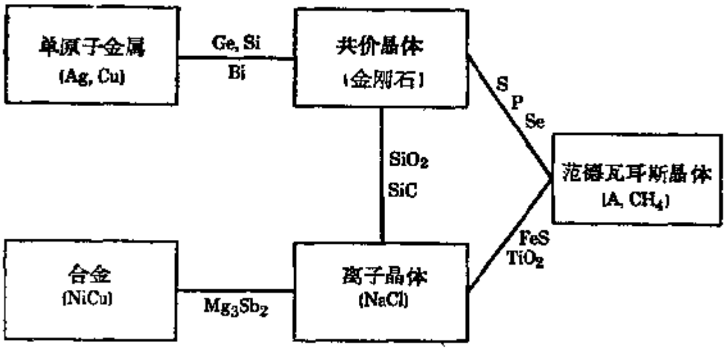


图 1-19. 固体的分类，标明了中间型的情形.

1-12. 单晶体物理性质的各向异性

一般說来单晶体的物理性質与用以測量它們的方向（相对于晶軸而言）有关；这种現象称之为各向异性. 下面是一些例子：晶体并不生长成球形，而是成为多面体；某些类型的原子平面比別的一些晶面要容易溶解；Zn 沿六角晶軸的膨胀系数为每摄氏度 6.39×10^{-5}，沿垂直于这个方向則为每摄氏度 1.41×10^{-5}；Zn 沿

16) F. Seitz, *The Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940, p. 75.

平行于及垂直于六角晶軸的电阻率分别为 $\rho_{\parallel} = 6.06 \times 10^{-6}$ 及 $\rho_{\perp} = 5.83 \times 10^{-6}$ 欧姆/厘米. 晶体物理性质各向异性的理由必須从原子的有規則堆集里寻找. 例如我們沿某一方向穿过由原子或分子构成的結晶体时，碰到的原子或原子羣的間距和角度与沿另一方向穿过时会碰到的情形不同. 单个分子也是各向异性的；不过，在正常的液体或气体里分子的排列是无規則的，因而当涉及大量的分子或者对一个单分子取时間平均时，物理性质也就与測量它們的方向无关(各向同性)了. 晶粒排列方向为完全无規則分布的多晶材料也是各向同性的.

作为单晶的各向异性的例子，我們考慮一个单晶体的电导率，其中电場 $\boldsymbol{E}$ 产生一电流 $\boldsymbol{I}$. 一般說来，电流矢量的方向将与电場矢量的方向不同. 于是，假定电場与电流之間有一綫性关系，我們便可以对任一选定的直角坐标写出电流的分量为

$$\begin{aligned} I_x &= \sigma_{xx}E_x + \sigma_{xy}E_y + \sigma_{xz}E_z \\ I_y &= \sigma_{yx}E_x + \sigma_{yy}E_y + \sigma_{yz}E_z \\ I_z &= \sigma_{zx}E_x + \sigma_{zy}E_y + \sigma_{zz}E_z \end{aligned} \tag{1-26}$$

此处量 σ_{ik} 为“电导率张量”的分量. 昂薩格曾証明这个张量是对称的，即 $\sigma_{ik} = \sigma_{ki}$[17]. 利用这种对称性质，分别把(1-26)的三个式子乘以 E_x, E_y, 和 E_z，相加便得

$$\begin{aligned} I_xE_x + I_yE_y + I_zE_z &= \sigma_{xx}E_x^2 + \sigma_{yy}E_y^2 + \\ &+ \sigma_{zz}E_z^2 + 2\sigma_{xy}E_xE_y + 2\sigma_{yz}E_yE_z + 2\sigma_{zx}E_zE_x \end{aligned} \tag{1-27}$$

式子右边代表一个二次曲面；若沿这个面的主軸选取我們的坐标，便能把混合項消去，对此新坐标系便得到

$$I_x = \sigma_1E_x;\ I_y = \sigma_2E_y;\ I_z = \sigma_3E_z \tag{1-28}$$

此处 σ_1, σ_2, 和 σ_3 为主电导率. 所以，任何晶体的电学性质，不論

---

17) L. Onsager, *Phys. Rev.*, **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931); 关于翁萨格根据微观可逆性原理所推出的所谓“可逆关系”，还请参看 C. Zwikker, *Physical Properties of Solid Materials*, Interscience, New York, 1954, Chap. 5; 关于各向异性还请参看第四章.

这个晶体具有的对称性如何低，总可以用三个电导率 σ_1，σ_2，σ_3 或者三个电阻率 ρ_1，ρ_2，ρ_3 来表征．注意，只有当外加場是沿着晶体的任一主軸时，I 和 E 才具有相同的方向．

在立方晶体里，上述三个量相等，因而电阻率不随方向而改变．在六角、三角、和四角晶体里，电阻率便只和测量 ρ 的方向与主軸(卽六角、三角或四角軸)之間的夹角 ϕ 有关，因为在这些晶体中，三量 ρ_1，ρ_2，ρ_3 中有两量相等．我們得到

$$\rho(\phi) = \rho_\perp \sin^2\phi + \rho_\parallel \cos^2\phi \qquad (1\text{-}29)$$

此处 $\perp$ 和 $\parallel$ 分别指垂直和平行于主軸的方向．

上面所談的效应可以称之为"矢量-矢量"效应，因为电流(矢量)是由外加电場(矢量)引起的．所得关系也适用于其他矢量-矢量效应，例如热导率，此时热流矢量是由一温度梯度所引起的；或者如在浓度梯度的影响下产生的扩散．

当我們考虑标量-张量效应时，也可以得到类似的关系．例如，由于温度改变(标量)所引起的固体的变形(张量)便可以用三个主膨胀系数 α_1，α_2，α_3 来描写．同样，在立方晶体中，$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$，就此而論这种晶体是各向同性的．对六角、三角、和四角晶体，可以用与(1-29)相当的表达式来給出 α 对角的依赖关系．

别的效应，如矢量-张量效应和张量-张量效应，可以用类似的一般方法来处理．压电是矢量-张量效应的一个例子[18]，此时由电場(矢量)引起变形(张量)[18]．在应力张量作用下所引起的弹性变形是张量-张量效应的一个例子[19]．这种效应所要求的常数将比在上述較为簡单的矢量-矢量效应中出現的常数要多得多．

参 考 文 献

G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Oxford, New York, 1955.
R. Beeching, *Electron Diffraction*, 2nd ed., Methuen, London, 1946.

18) 参看 W. G. Cady, *Piezoelectricity*, McGraw-Hill, New York, 1946.
19) 关于更详细的情形请参看 3-8 节．

M. J. Buerger, *X-ray Crystallography*, Wiley, New York, 1942.

C. W. Bunn, *Chemical Crystallography*, Oxford, New York, 1945.

A. H. Compton and S. K. Allison, *X-rays in Theory and Experiment*, Van Nostrand, New York, 1935.

International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham 1952.

R. W. James, *X-ray Crystallography*, 4th ed., Methuen, London, 1950.

J. A. A. Ketelaar, *Chemical Constitution*, Elsevier, New York, 1953.

K. Lonsdale, *Crystals and X-rays*, Bell and Sons, London, 1948.

L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1945.

R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience, New York, 1948.

习　　题

1-1．若以半径为 R 的球排成一简单立方、一体心立方和一面心立方晶格，証明立方边长和球所占的体积分数分别为

简单立方：$a = 2R$；　$f = \pi/6$．

b.c.c.：$a = 4R/\sqrt{3}$；$f = (4\sqrt{3})/8$．

f.c.c.：$a = 4R/\sqrt{2}$；$f = (\pi\sqrt{2})/6$．

并对三种晶格计算其密度比。

1-2．解释为什么在图 1-6 中沒有包括下列结构：底心四方，面心四方，和面心三角。

1-3．在以半径为 R 的球原子所构成的一个 b.c.c. 晶格中，对其 $\{100\}$，$\{110\}$和$\{111\}$ 平面计算每平方厘米中的原子数．对 f.c.c. 和简单立方作同样的计算。

1-4．说明可以把金刚石结构当作是由两个互相穿透的 f.c.c. 晶格所组成．给定金刚石的立方边为 3.56 Å，计算最近邻间的距离，并証明每立方厘米有 1.77×10^{23} 个原子． 据此计算金刚石的密度并将结果与观察到的密度作比較．对鍺(立方边 = 5.62 Å)作同样的计算。

1-5．对一立方晶格証明，密勒指数为 (h, k, l) 的相継平面之间的间距由公式 1-3 给出。

1-6．根据对一个一维有限原子列的討论，定性地并且若可能的話则定量地解释为什么晶体越小所观察到的 X 光衍射线越宽。

1-7．根据 1-7 节的討论，証明图 1-16 中所示的特征粉末图纹。

1-8．较为详细的討论如何根据粉末图纹决定一立方晶格的晶格常数．若有可能，则对一实际的照片进行计算。

1-9. 假设两个原子之间的相互作用能量可由(1-21)型的公式给出. 并给定 $n=2$, $m=10$, 若两个原子形成一原核间距为 3 埃的稳定分子, 而且离解能为 4 电子伏, 计算 α 和 β. 并且计算使此分子分裂所需要的力以及在分裂发生时原子核之间的临界间距. 更进一步, 计算使原子核间的间距较平衡距离减小 10% 时所需要的力.

1-10. 若一晶体在平衡时占有体积 V_0; 令晶体中原子之间的总相互作用能为 E_0. 假定原子之间的相互作用能可以用(1-21)型的式子来描写, 証明其压缩系数为 $|E_0|(mn/9V_0)$.

1-11. 讨论生长单晶体的方法(参看, 例如, H. E. Buckley, *Crystal Growth*, Wiley, New York, 1951).

1-12. 讨论由于各向异性所引起的一些物理效应(参看, 例如, C. Zwikker, *Physical Properties of Solid Materials*, Interscience, New York, 1954, 第四章).

第二章　固体比热和晶格振动

2-1. 定体比热和定压比热

按照热力学第一定律，給予一个系統的热量 dQ 必定等于該系統能量的增量 dE 加上該系統所作的功．若系統所作的功只是力学性質的，則可写出：

$$dQ = dE + pdV \tag{2-1}$$

因为除了一个任意常数以外，E 是由系統的溫度和体积唯一地确定的，所以

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

因而可以把(2-1)式重写为如下形式：

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \tag{2-2}$$

比热一般定义为 dQ/dT，除非特別声明，将假定所指的都是 1 克分子的固体．不过，如果我們未明确指出增加溫度的方式，比热仍旧是未定的，特別是，正如从(2-2)式显然可以看出的一样，应該說明相应的体积改变．所以，存在着无限多种比热，不过我們感兴趣的通常只有两个：定体比热 C_V 和定压比热 C_p．按照(2-2)，前者是由

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{2-3}$$

所給定．从理論上說，这是一个最有意义的量，因为可以直接从系統的能量获得它；故下面大部分的討論指的将是 C_V．但是，从实驗的观点看来，測量一种固体的定压比热要比測量其定体比热便利得多．在热力学教科书中已証明，由第二定律导出了 C_p 和 C_V

的如下关系[1]:

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{2-4}$$

此式可以用体膨胀系数 α_V 和压缩系数 K 重新写出. α_V 和 K 分别由下两式定义:

$$\alpha_V = (1/V)(\partial V/\partial T)_p,\ K = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T \tag{2-5}$$

于是表达式(2-4)变成如下形式:

$$C_p - C_V = \alpha_V^2 TV/K \tag{2-6}$$

这样,假若此时在所关心的温度下的 α_V 和 K 为已知,便可以从 C_p 的测量值算出 C_V. 因为 α_V 和 K 两者都为正,故 $C_p - C_V \geqslant 0$.

作为例子,我們在图 2-1 里画出了銅的 C_p 和 C_V 与温度的函数关系;注意,在低温时它們的差变得非常小,到 $T=0$ 时两者都变为零. 在本章里主要只討論定体比热随温度的改变.

应該提到的是,若在我們关心的温度范围内沒有直接可用的压縮系数数据,我們常常利用关系式

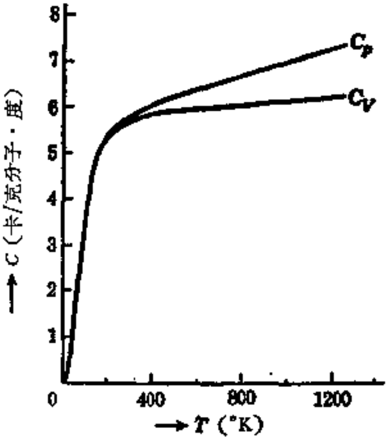


图 2-1. 銅中 C_p 和 C_V 随温度的改变. (得到许可,取自 M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 1943, p. 237)

1) 参看, 例如, M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1943, p. 227.

$$C_p = C_V(1 + \gamma\alpha_V T), \text{ 此处 } \gamma = \alpha_V V/KC_V \qquad (2\text{-}7)$$

量 γ 称为格吕奈森常数，它实际上与温度无关[2]。所以若在任一温度下根据可用的数据計算出 γ，便可从已知的体膨胀系数得到其它温度下 C_V 的近似値。

从原子观点出发，我們可以区别出对固体比热所作的各种不同的貢献。首先是晶体中原子振动所引起的貢献。随着温度升高，原子会更为急剧地运动，这就意味着要有能量輸入。其次，在金属和半导体中还有电子系統对比热所作的附加貢献。如在第九章里将解释的那样，这种貢献通常比晶格振动所作的貢献要小得多。当温度从絕对零度往上升，比热就会从零相当急剧地上升，最后会在差不多是一个常值上平稳下来。对元素来說，这个常値在高温約为 6 卡/克分子·度。这就是杜隆、珀替定律。在鉄磁金属里观察到了比热曲綫的反常情况；例如，在鎳、鉄、鈷的居里温度附近观察到了一个峯値（参看图 2-2）。峯的高度与正常比热属于同一数量級。这个峯值是与从鉄磁（有序）态到順磁（无序）态的轉变相联系的。在呈現出有序-无序轉变的合金中以及在鉄电材料中，比热曲綫上也出現类似的峯値。这些反常現象将在适当的章节里討論，在本章里只限于討論与原子振动相联系的比热。

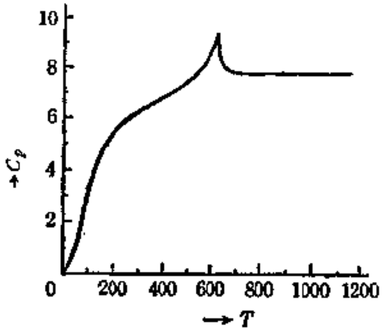


图 2-2. 鎳的 C_p 与绝对温度的关系。以卡/克分子·度为单位。

2-2. 晶格比热的各种理論

在 2—10 节里将要証明，N 个原子的一維鏈的振动能量可以

2) E. Grüneisen, *Handbuch der Physik*, **10**, 1—59 (1926); 同时參看 J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **57**, 744 (1940).

表为 N 个諧振子的能量．把那里所用的論証方法推广到三維情形，便可得出下列結論：

包含N个原子的晶体的振动能量等于 $3N$ 个諧振子系統的能量．

这是各种比热理論所共有的特点，而各种理論之間的差别則是基于它們所建議的諧振子頻譜不同之上的．所以，比热理論的中心問題是計算所考慮的晶体的各种可能振动模式的波长和頻率．下面将給出研究这个問題的各种方法的輪廓．

关于上面提到过的諧振子表示方法，以下的一些定性討論或許会使概念上得到某些澄清．設想有可能固定晶体中的所有原子核的位置，使它們都处于平衡位置上．假若現在使一个原子核移动一段比起最短的原子間距来要小得多的距离，然后再任其自由，这个被移动了的原子便会在其平衡位置附近作簡諧振动，其振动能量与三个一維的簡諧振动相同，每个簡諧振动对应于一个运动方向．把同样的推理应用到晶体中其它的原子，便得到代表整个晶体振动的 $3N$ 个諧振子的系統．

2-3. 經典理論的破产

可以把一个具有本征角頻率 ω 的諧振子的能量写作

$$\epsilon = p^2/2m + m\omega^2q^2/2 \tag{2-8}$$

式中右边第一項代表动能（p 为动量），第二項代表势能（q 是从平衡位置移开的距离）．如所周知，按經典統計力学的結果，一个諧振子的平均能量是由下式給出：

$$\langle\epsilon\rangle = \int_0^\infty \epsilon e^{-\epsilon/kT}d\epsilon \Big/ \int_0^\infty e^{-\epsilon/kT}d\epsilon = kT \tag{2-9}$$

此处 T 为絕对温度，k 是玻耳兹曼常数．重要的是，要注意在这个結果里沒有頻率出現．換句話說，含有 N 个原子的晶体的振动能量按照經典理論总是等于

$$E = 3NkT \tag{2-10}$$

即与在这个模型里所假定的諧振子的频率分布无关．这样，只要保持固体的体积为一个常数，则（2-10）是唯一与温度有关的对系統总能量的貢献．因此对于只包含一种原子的固体，令N等于阿伏伽德罗数，我們就得到每克原子的比热为

$$C_V = 3Nk = 3R = 5.96 \text{ 卡}\cdot\text{度}^{-1}\cdot\text{克分子}^{-1} \qquad (2\text{-}11)$$

此处R为气体普适常数．同样，若某一固体包含N个A原子和N个B原子，則每克分子的比热就会是$6R$，等等．这样得到的結果只在高温下与实驗(若把晶格振动以外的比热貢献減掉以后)定量地吻合．也就是說，它沒有能解释在低温下比热的減小(如在所有固体里都观察到的那样)．在下面会看到，若采用量子理論則基本上可消除理論与实驗間的这个差异．順便可以提到的是，在关于分子比热的經典理論里也碰到了类似的困难．

2-4. 爱因斯坦的比热理論

1906年爱因斯坦把对于低温下固体比热曲綫的了解推进了一大步[3]．虽然，他所用的物理模型是过分簡化了的，但他的結果肯定地指出，量子理論包含着經典理論里所碰到的困难的答案．他假定，可以用$3N$个具有相同頻率ν的諧振子来代表包含着N个原子的固体元素．这个模型意味着原子是相互独立地振动的，因为假定了它們的环境相同，故其頻率也相同．关于一个諧振子的平均能量，爱因斯坦利用了1900年普朗克关于黑体輻射理論所得到的結果．按照普朗克的說法，一个諧振子并不象經典理論里所假設的那样具有連續的能譜，它所能具有的能量只能是$h\nu$的整倍数；此处h为普朗克常数．一个諧振子的可能能級便可表为下式[4]：

$$\epsilon_n = nh\nu \quad n = 0, 1, 2, 3, \cdots. \qquad (2\text{-}12)$$

把（2-9）式中的积分用求和来代替，我們便得到平均能量的表达

3) A. Einstein, *Ann. Physik*, **22**, 180, 800 (1906); **34**, 170 (1911).

4) 参看任何近代物理导论．

式:

$$\langle\epsilon\rangle=\sum_{n=0}^{\infty}nh\nu e^{-h\nu n/kT}\Big/\sum_{n=0}^{\infty}e^{-nh\nu/kT} \tag{2-13}$$

为了計算这个式子,首先考虑其分母

$$S=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-nh\nu/kT}=(1-e^{-h\nu/kT})^{-1}$$

对 $1/kT$ 微分,便得

$$\frac{\partial S}{\partial(1/kT)}=-\sum_{n=0}^{\infty}nh\nu e^{-nh\nu/kT}=-\frac{h\nu e^{-h\nu/kT}}{(1-e^{-h\nu/kT})^2}$$

我們观察到,中間的式子正是(2-13)中的分子. 代入(2-13)便得到熟知的普朗克公式,一个諧振子在温度 T 时的平均能量为:

$$\langle\epsilon\rangle=\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \tag{2-14}$$

我們着重指出,与(2-9)式不同,这个式子包含着諧振子的頻率. 图 2-3 繪出了 $\langle\epsilon\rangle$ 对温度的依賴关系,图中表出了 $\langle\epsilon\rangle/kT$ 作为 $h\nu/kT$ 的函数. 注意,在高温下 $\langle\epsilon\rangle\approx kT$,与經典理論吻合. 但是,在低温下,$\langle\epsilon\rangle$ 按指数規律减小到零. 这样,在爱因斯坦模型里,一个包含 N 个原子的固体元素的振动能量便等于

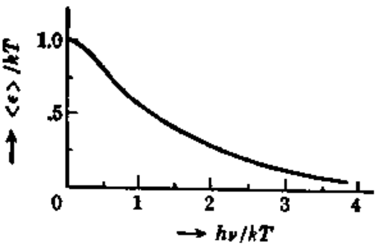


图 2-3. 根据普朗克,以 kT 作单位,一个频率为 ν 的谐振子的平均能量与 $h\nu/kT$ 的函数关系.

$$E=3N\langle\epsilon\rangle=3N\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \tag{2-15}$$

所以每克分子的定体比热为

$$C_V=\frac{\partial}{\partial T}E=3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2\frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT}-1)^2} \tag{2-16}$$

在討論这个结果之前,我們可以指出,按照量子力学,一个諧振子

的可能能級是由

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu,\ n = 0, 1, 2, \cdots \qquad (2\text{-}17)$$

所給出，而不是由(2-12)所給出的[5]. 这使得所有的能級都移动一个常量 $h\nu/2$，因而代替(2-14)我們得到

$$\langle\epsilon\rangle = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \qquad (2\text{-}18)$$

第一項称之为諧振子的零点能，因为在 $T = 0$ 时 $\langle\epsilon\rangle = h\nu/2$. 所以，按照量子力学，即令是在絕对零度，原子仍然具有振动能量. 比热的公式并不因为这个結果而有所改变，因为 C_V 是由 $\langle\epsilon\rangle$ 对 T 的微分所决定的.

关于(2-16)我們观察到，在 $kT \gg h\nu$ 时，此式在一級近似程度上变成經典結果(2-11). 不过，在低溫时，比热会減小. 引入爱因斯坦溫度 θ_E 来討論这种特性是較方便的，θ_E 定义为

$$h\nu = k\theta_E \qquad (2\text{-}19)$$

因此，表达式(2-16)可写作如下形式:

$$C_V/3R = \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} = F_E\left(\frac{\theta_E}{T}\right) \qquad (2\text{-}20)$$

此处 $F_E(\theta_E/T)$ 称为爱因斯坦函数，它决定在溫度 T 时的比热与(高溫的)經典値 $3R$ 之比. 在图 2-4 里表出了爱因斯坦函数，和它在一起还有德拜函数与 T/θ 的关系，后者在 2-6 节里会討論到. 我們看到，所得到的这条曲綫与观察到的比热曲綫形式相同；但是，在低溫范围内爱因斯坦曲綫与实驗中观察到的曲綫有偏离. 从实驗中发現，在很低的溫度(液体氦)下，絕大多数固体的晶格比热是与 T^3 成比例的，但是在 $T \ll \theta_E$ 时，从方程(2-20)导出的比热却与 $\exp(-\theta_E/T)$ 成比例. 換句話說，在低溫下爱因斯坦函数下降得比应有的过快了一些. 造成这一差异的原因必須从

5) 这一点的证明可参看任何波动力学导论.

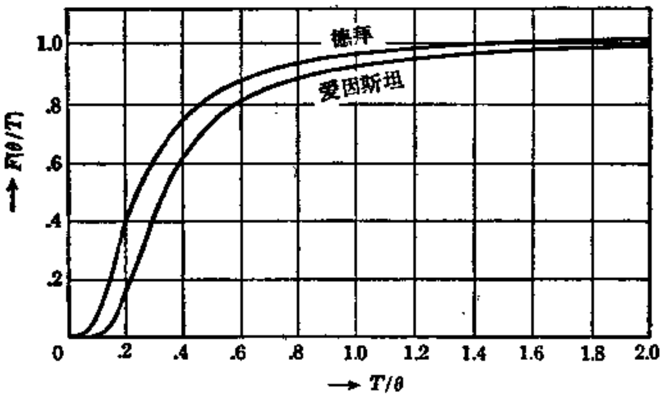


图 2-4． 德拜函数和爱因斯坦函数与 T/θ 的关系．

爱因斯坦采用了过分簡化的模型去寻找．事实上，在后面的几节里我們会看到，一个固体的振动譜包括着广泛的頻率范围，而不是一个单一的頻率 ν．这一点又是因为晶体里原子振动是相互強烈地耦合着的，因而不能把它們当作是彼此独立的．但是由于爱因斯坦模型很簡单，在晶格振动起着作用的問題里还是常常用到它．

2-5. 連續媒質的振动模式

在前节里我們曾經指出，爱因斯坦理論与低温实驗結果之間的差异是由于爱因斯坦采用了过分簡化的模型．在 1912 年德拜根据一种不同的观点研究了这个問題[6]，而且如我們将会看到的一样，获得了很大的成功．德拜認識到，固体可以传播从低頻率（声波）直到短波（紅外吸收）波长范围內的波动．德拜模型与爱因斯坦模型的主要差别是，德拜把晶体当作一个整体来考虑它的振动模式，而爱因斯坦的出发点是考虑单原子的振动，并假定原子的振动是彼此独立的．

在本节里我們将討論連續媒質的振动模式，因为所得結果是

6) P. Debye, *Ann. Physik*, **39**, 789 (1912).

比热的"連續理論"的基础．为簡单計,让我們首先考虑一条长度为 L 的一維連續繩的振动模式．假定 $u(x, t)$ 代表在时刻 t 这条繩在点 x 处的偏移,于是可用一維的波动方程

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}=\frac{1}{c_s^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \qquad (2\text{-}21)$$

来描写它的波动；此处 c_s 为波的传播速度．若假定繩的两端是固定的,则(2-21)的解便是与駐波相对应的解:

$$u(x, t)=A\sin(n\pi x/L)\cos 2\pi\nu_n t \qquad (2\text{-}22)$$

此处 n 是 $\geqslant 1$的整数．(2-22)式所代表的可能振动的波长和頻率是

$$\lambda_n=2L/n \text{ 和 } \nu_n=c_s/\lambda_n=c_s n/2L \qquad (2\text{-}23)$$

頻率譜是分立的,对应于每一个整数值 n 有一个頻率．注意,对于一維的繩来說，其頻率譜便相当于无穷条等距离的綫，如图 2-5a 所示．在頻率范围 $d\nu$ 内,可能的振动模式的数目平均說来等于

$$dn=(2L/c_s)d\nu \qquad (2\text{-}24)$$

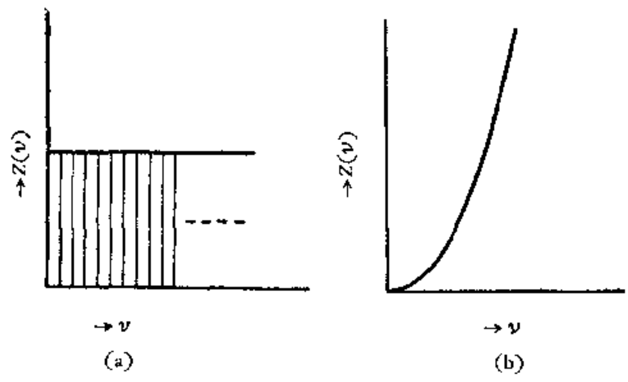


图 2-5．(a) 按照(2-24),一条有限连续绳的频谱．
(b) 按照(2-30),一个三维连续体的频谱．

在三維的情形,波动方程写作

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}=\frac{1}{c_s^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \qquad (2\text{-}25)$$

假定連續媒質的形状是一个边长为 L 的立方体，并假定此立方体的各个面是固定的,与(2-22)相似,可能的駐波解是:

$$u(x, y, z, t) =$$

$$= A\sin(n_x\pi x/L)\sin(n_y\pi y/L)\sin(n_z\pi z/L)\cos 2\pi\nu t \quad (2-26)$$

此处 n_x, n_y, n_z 为 $\geqslant 1$ 的整数。把这个解代入微分方程 (2-25)，便得到可能的振动模式的表达式:

$$(\pi^2/L^2)(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 4\pi^2\nu^2/c_s^2 = 4\pi^2/\lambda^2 \quad (2-27)$$

所以,在这种情形中，可能的波长和頻率是由三个整数来确定的。让我們問这样一个問題：在頻率間隔 ν 和 $\nu + d\nu$ 之間的可能模式的数目 $Z(\nu)d\nu$ 等于多少？为了答复这个問題，让我們考虑一个由許多点所組成的网絡，每个点由正整数的笛卡尔座标 n_x, n_y 和 n_z 所确定。写出

$$R^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 4L^2\nu^2/c_s^2 \quad (2-28)$$

显然,在壳层 R 和 $R + dR$ 之間的点的数目等于[7)]

$$\frac{1}{8}\,4\pi R^2 dR \quad (2-29)$$

既然每一点对应于一組三个整数 n_x, n_y, n_z, 而且按照(2-26),每一組整数决定振动的一个可能模式,所以(2-29)直接决定在一个給定范围內的可能振动模式的数目。把(2-29)式中的 R 用 ν 表示出来便得

$$Z(\nu)d\nu = (4\pi V/c_s^3)\nu^2 d\nu \quad (2-30)$$

此处 V 为固体的体积。对于理想的連續体，可能的頻率范围是从 0 到∞，这样的可能振动的数目隨頻率的平方而增加（参看图 2-5b）。例如，在体积为 V 的盒子里的电磁波，其情况就是这样。所以表达式(2-30)是黑体輻射理論的基础。

在弹性波中,我們可以区别出横波和縱波,它們的传播速度分别为 c_t 和 c_l，一般說来是不相等的。在对这种情形建立 $Z(\nu)d\nu$

7) 在这种整数空间中,每个点平均占有一单位体积。

的表达式时，我們必須記住，对于每一频率或波长都有两个横向模式和一个纵向模式[8]. 所以代替(2–30)我們得到：

$$Z(\nu)d\nu = 4\pi V\left(\frac{2}{c_t^3}+\frac{1}{c_l^3}\right)\nu^2 d\nu \qquad (2\text{–}31)$$

在下面两节里将討論如何把这个公式用于固体的比热理論.

2-6. 德拜近似

人們也許会发生疑問：既然晶体并不是連續的，而是由原子、也就是分立的"粒子"所組成的，那么，前节的討論与晶体的比热怎么能有任何关系. 其所以有关系的理由是这样的：考虑一个弹性波在一个体积为V的晶体里传播，只要其波长比原子間距大得多，从波动的观点来說，晶体"看起来就象"一个連續体. 德拜的主要假設就是，对晶体的所有可能振动模式都可以利用这个連續模型. 而且，由于限定振动模式的数目为 $3N$，所以把晶体实际上是由原子所組成的这一事实也考虑进去了（参看节 2–2），此处N是原子的总数. 換句話說，把相应于一个理想連續体的頻譜截止，以使其

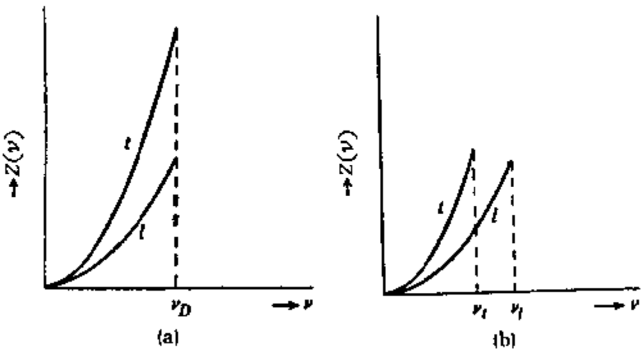


图 2–6. 德拜截止在德拜频率 ν_D（对横向模式和纵向模式相同）处产生(a). 在玻恩方法中，截止则在一个相同的最短波长处产生，这分别相当于横向模式和纵向模式的最大频率 ν_t 和 ν_l(b). 注意 $c_t < c_l$.

8) 在纵向模式中，偏移是沿着传播的方向；在横向模式中，偏移则是垂直于传播方向，后者有两个独立分量.

总模式数目为 $3N$（参看图 2-6a）。德拜的截止步驟所导致的最大頻率 ν_D（德拜頻率）对横向模式和縱向模式是一样的，并由下式决定：

$$\int_0^{\nu_D} Z(\nu)d\nu = 4\pi V\left(\frac{2}{c_t^3}+\frac{1}{c_l^3}\right)\int_0^{\nu_D}\nu^2 d\nu = 3N \qquad (2\text{-}32)$$

或

$$\nu_D^3 = \frac{9N}{4\pi V}\Big/\left(\frac{2}{c_t^3}+\frac{1}{c_l^3}\right)^* \qquad (2\text{-}33)$$

此处已利用了（2-31）所給的 $Z(\nu)$. 应該注意的是，在这种步驟中，就象在連續体中一样，我們假定 c_t 和 c_l 与波长无关；在 2-9 节里会看到，对实际晶体来說这是不正确的. 可以如下估計 ν_D 的数量級：取 $N/V \approx 10^{22}$ 厘米$^{-3}$，声速 $\sim 10^5$ 厘米·秒$^{-1}$，便得到 $\nu_D \simeq 10^{13}$ 秒$^{-1}$，相应于数量級为 1 埃的最短波长. 这表示連續理論可能是有缺点的，特别是在高頻率的范围內.

若将每一个振动模式与一个具有同样頻率的諧振子联系起来，从（2-31）和普朗克公式（2-14）便得到这个晶体的振动能量：

$$E = \int_0^{\nu_D} Z(\nu)\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}d\nu = 9N\left(\frac{kT}{h\nu_D}\right)^3 kT\int_0^{x_m}\frac{x^3dx}{e^x-1} \quad (2\text{-}34)$$

此处 $x = h\nu/kT$，$x_m = h\nu_D/kT$. 在此，象在爱因斯坦理論里一样，引入一个特征温度是便利的；因此我們定义德拜温度为

$$\theta_D = h\nu_D/k \qquad (2\text{-}35)$$

于是积分的上限等于 $x_m = \theta_D/T$. 我們观察到，在高温时（$T \gg \theta_D$），在整个积分范围內 x 比 1 小得多. 在这种情况下，(2-34)里的分母便可以在一級近似下用 x 来代替. 这样便得到比热

$$C_V = \partial E/\partial T = 3Nk, \text{若 } T \gg \theta_D$$

这个結果与經典理論的結果完全一样.

在温度非常低的情形下，$T \ll \theta_D$，(2-34) 里的积分上限可以

---

* 原文误作 $\frac{9N}{4\pi V}\left(\frac{2}{c_t^3}+\frac{1}{c_l^3}\right)$——译者.

用无穷大来代替. 因为[9]

$$\int_0^\infty \frac{x^3dx}{e^x-1}=6\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4}=\frac{\pi^4}{15}$$

所以

$$E=\frac{3}{5}\pi^4NkT(T/\theta_D)^3, 若\ T\ll\theta_D. \qquad (2-36)$$

于是，在低温下振动能量与 T^4 成比例（在可以用完全类似的方法来处理的黑体輻射理論里，在任何温度下結論都是这样，因为在那里頻率是不存在上限的）. 按照德拜理論，在低温时的比热便由下式給出：

$$C_V=\frac{12}{5}\pi^4Nk(T/\theta_D)^3, 若\ T\ll\theta_D \qquad (2-37)$$

这便是有名的德拜 T^3 定律，此定律在 $T\lesssim\theta_D/10$ 范围內有效. 把 (2-34) 对 T 微分可以得到比热作为温度的函数的一般公式. 这样，对于 1 克分子的物质便得到

$$C_V=3R\cdot3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{\theta_D/T}\frac{e^xx^4}{(e^x-1)^2}dx=3RF_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (2-38)$$

此处 F_D 为德拜函数，在图 2-4 里已经把它和爱因斯坦函数一起画出来了. 德拜曲綫在爱因斯坦曲綫的上面. 原因是，在德拜模型里計算了低頻率的模式. 在低温下，这些模式比起頻率相对地偏高的爱因斯坦振子来，具有較高的平均能量及較高的温度微商. 这是从普朗克公式(2-14)里可以显然看出来的.

为了說明德拜理論能与实驗上观察到的比热曲綫符合一致，在图 2-7 里我們复繪了对于銀的測量值，并使之与一条德拜曲綫相符合. 根据这样的曲綫就有可能算出所涉及的固体的德拜温度. 表 2-1 中列出了一些典型的例子.

尽管德拜近似获得了很大的成功，在低温范围的精确測量仍然显示出与理論的預期值有着偏离. 根据德拜理論，T^3 定律应該

9) E. T. Whittaker and G. N. Watson, *Modern Analysis*, 4th ed., Cambridge, London, 1935, p. 265.

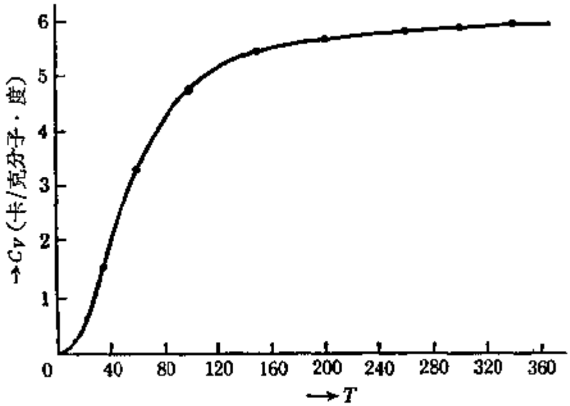


图 2-7. 银的德拜比热曲线和观察值(点)的比较;纵座标的单位是卡/克分子·度.

表 2-1. 一些固体的德拜温度(单位是绝对温度)

固体	θ_D	固体	θ_D	固体	θ_D
Na	150	Fe	420	C(金刚石)	1860
K	100	Co	385	NaCl	281
Cu	315	Ni	375	KCl	230
Ag	215	Al	390	KBr	177
Au	170	Ge	290	AgCl	183
Be	1000	Sn	260	AgBr	144
Mg	290	Pb	88	CaF_2	474
Zn	250	Pt	225		
Cd	172				

表 2-2. 对 T^3 定律的偏离

NaCl			KCl			Li		
T	θ_D	$10^4C_V/T^3$	T	θ_D	$10^4C_V/T^3$	T	θ_D	$10^4C_V/T^3$
20	288	0.388	14	213	0.960	30	356	0.101
15	297	0.356	8	222	0.832	20	340	0.118
10	308	0.334	4	236	0.708	15	328	0.131
			3	227	0.798			

在温度范围 $T \lesssim 0.1\theta_D$ 內有效. 从表 2-2 的一些例子里可以看出情形并不一定是这样. 这个表录自布拉克曼的文章[10].

在表 2-2 里所列的 θ_D 值是从 (2-37) 算出来的, 若 T^3 定律得到满足时, 它就該是恆定不变的. 在其它物质里也发現了类似的偏离. 看来, 沒有什么疑問, 这些偏离是由于連續媒質近似有缺陷而引起的. 这一結論为布拉克曼及开勒曼的工作所支持[11], 在 2-13 节里将簡单地討論其結果. 按照布拉克曼的說法, 我們可以預期, T^3 定律的有效范围是 $T \lesssim \theta_D/50$, 卽是比德拜近似所預言的温度要低相当多. 在图 2-8 里示出了对 KCl 的 T^3 定律, 此图表示基桑及帕耳曼所得到的結果[12].

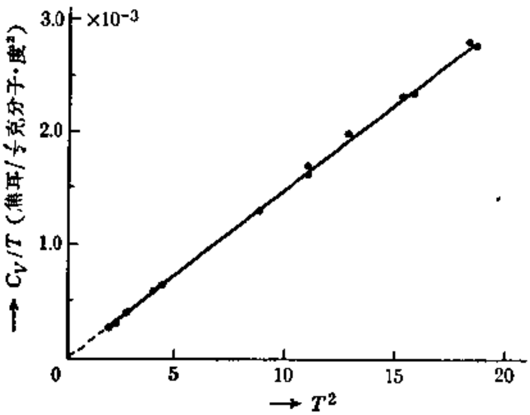


图 2-8. KCl 中 T^3 定律和观测值的比较. [取自 P. H. Keesom 和 Pearlman, 见 12)]

2-7. 玻恩截止步驟

玻恩对德拜理論引入了一种改进, 他建議用一种不同的截止

10) M. Blackman, *Repts. Progr. Phys.* **8**, 11 (1941).

11) E. W. Kellermann, *Phil. Trans.*, **A 238**, 513 (1940); *Proc. Roy. Soc.*, **A 178**, 17 (1941).

12) P. H. Keesom and N. Pearlman, *Phys. Rev.*, **91**, 1354 (1953).

步驟．我們在前一节里提到过，在德拜理論里，最大頻率 ν_D 对纵向与横向两种模式是相同的．玻恩建議这样地截止頻譜，使得纵向与横向两种模式具有一个相同的最小波长．正如从下面几节的討論里会变得明显的一样，这一步驟从理論上說实际上是更为完善，而且与玻恩及馮·卡曼所发展的晶格振动理論一致[13]．所以，若令共同的最小波长为

$$\lambda_{最小}=(4\pi V/3N)^{1/3} \tag{2-39}$$

便可得出两个德拜頻率，一个是纵向模式的，另一个是横向模式的，即是

$$\nu_l=c_l(3N/4\pi V)^{1/3}\ 和\ \nu_t=c_t(3N/4\pi V)^{1/3} \tag{2-40}$$

这一步驟使得振动模式的总数等于 $3N$，是从(2-31)和(2-40)馬上就可以得出来的，因为

$$4\pi V\left(\int_0^{\nu_t}\frac{2}{c_t^3}\nu^2d\nu+\int_0^{\nu_l}\frac{1}{c_l^3}\nu^2d\nu\right)=3N$$

在图 2-6b 里画出了根据这一截止步驟得到的頻率分布，可以把它同德拜所用的分布作比較．我們让讀者去証明，玻恩的改进导致下面的比热表达式：

$$C_V=R[F_D(\theta_l/T)+2F_D(\theta_t/T)] \tag{2-41}$$

这个公式应該与(2-38)比較；θ_l 和 θ_t 分别是对应于纵向模式和横向模式的德拜温度．这个模型，除开截止方法不同之外，有着与德拜理論同样的不合理之处．

2-8．在相同原子的无穷一維排列中的弹性波

德拜所用的模型的最弱之点在于假設了对于所有可能的弹性波都可以用連續体来代表晶体．事实上我們已經看到，最小波长与原子間距有同一数量級，所以我們可以期望，更精确的处理可能

13) M. Born, *Atomtheorie des festen Zustandes*, Leipzig (1923); M. Born and Th. Von Karman, *Phys. Z.*, **13**, 297 (1912); **14**, 15 (1913).

会得到不同的結果，特别是在高頻范围內．因此我們将在本节和下节里討論获得原子晶格的可能振动模式的原理．創始工作归功于玻恩和馮·卡曼[13]，也得归功于布拉克曼[10]．首先，考虑一个等距离的质点排列，如图 2-9 所示；所有的质点具有同样的質量 m，暂时把这个排列看成是无限长的．假定只在最近邻的质点之間才有相互作用，而且这个相互作用服从于胡克定律[14]．設在平衡时相邻质点之間的距离为 a，用 $x_0, x_1, x_2, \cdots x_{n-1}, x_n, x_{n+1}, \cdots$ 来代表离开平衡位置的偏离；第 n 个质点的运动方程便是



图 2-9．等质量质点的线型链．黑点代表平衡位置，空圈代表移动了的质点．

$$m\ddot{x}_n = -f(x_n - x_{n-1}) - f(x_n - x_{n+1}) =$$
$$= f(x_{n-1} + x_{n+1} - 2x_n) \qquad (2\text{-}42)$$

此处 f 为描写最近邻間的相互作用的力常数．我們可以用形式如

$$x_n(t) = e^{-i\omega(t-na/c_s)} = e^{-i(\omega t - qna)} \qquad (2\text{-}43)$$

的行波来試解这个方程；此处 c_s 为波的传播速度，$q=\omega/c_s=2\pi/\lambda$ 是波矢量，na 为质点 n 相对于原点的平衡位置．把这个解代入微分方程(2-42)，再除以 x_n 后得到

$$m\omega^2 = -f(e^{-iqa} + e^{iqa} - 2) = 4f\sin^2(qa/2) \qquad (2\text{-}44)$$

或

$$\omega = \omega_M \sin(qa/2)，\text{此处 } \omega_M^2 = 4f/m$$

我們得到了用波矢量 q、也就是用波长来表示的波动頻率的表达式．对于每一个波矢量 q，有一个頻率 ω_q 与之相对应，这个关系已表示于图 2-10 中的曲綫 a．重要的是，应該注意到，对于一条連續絹，頻率 ν 将等于 $qc_t/2\pi$，即是 ν 将与波矢量 q 成比例，如图 2-10 中曲綫 b 所示．所以我們得到下面的結論：只当 $qa \ll 1$ 时，也就是波长比原子間距大得多时，一維的质点排列才給出与一条

14) 关于更为一般的处理，参看 L. Brillouin, *Wave Propagation in Periodic Structures*, Dover, New York, 1953.

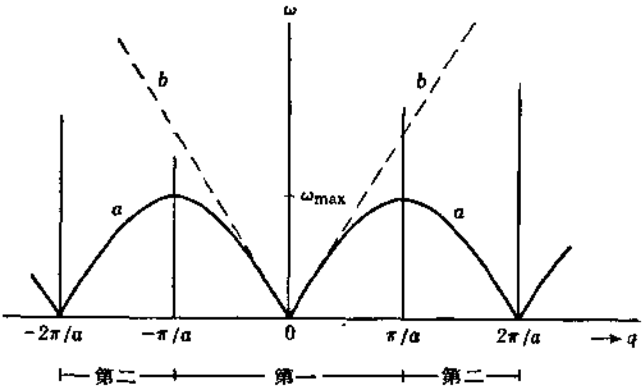


图 2-10．在单原子线型晶格中弹性波的频率与波矢量 q 的函数关系．虚线与一条连续绳相当．标明了第一及第二布里渊区

連續繩相同的結果．这正是我們所預期的．一条連續繩与一列質点之間的区别也可这样来表述：在一条連續繩上，传播速度与波长无关，而在一列質点上，传播速度随波长的減小而減小．显然这个結果会影响到比热理論，因为在連續模型里我們曾假定 c_s 为一常数。

从上面的討論里可以得到另外一个重要的結果．把(2-43)里的 q 用

$$q_m = q + 2\pi m/a,\ m = \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{2-45}$$

来代替，并将这样得到的方程和（2-43）比較．首先，从(2-44)可以断定，对应于模式 q 和 q_m 的频率是相同的．据此，并由于 $\exp(2\pi im) = 1$，便可以断定（2-43）中对应于 q 和 q_m 的解是相同的．換句話說，在質点列中对应于 q 的振动态与对应于任何一个波矢量 $q + 2\pi m/a$ 的振动态是相同的．为了在晶格振动态和波矢量 q 之間得出一个一一对应的关系，就必須使后者局限在一个 $2\pi/a$ 值的范围内．通常我們选取的范围是

$$-\pi/a \leqslant q \leqslant \pi/a \tag{2-46}$$

正值 q 对应于波动在一个方向上传播，負值 q 则对应于在相反方

向传播的波（参看 2-43）．根据上面的討論也可以得出，頻率是 q 的周期函数，如图 2-10 所示．由(2-46)所决定的 q 値的范围称为第一布里渊区．第二布里渊区包含两个各具一半周期的范围，分别在第一布里渊区的两侧，如图 2-10 所示．更高次的区可以用类似的方法来确定．

値得提到的是，按照式(2-44)，能在鏈上传播的頻率有一个上限 ν_M，即是

$$\nu_M = \frac{1}{\pi}\left(\frac{f}{m}\right)^{1/2} \qquad (2\text{-}47)$$

所以可以把这条鏈当作是一个低頻滤波器，只有从零到 ν_M 范围内的頻率才能传播．与此不同的是，一条連續繩是沒有頻率限制的．原子鏈的最大頻率发生在当波矢量等于 π/a 时，即是波长 $\lambda_m = 2a$ 时．因为 $a \approx 10^{-8}$ 厘米，在固体中声波的传播速度为 10^5—10^6 厘米秒$^{-1}$ 的数量級；所以 $\nu_M \approx 10^{13}$ 秒$^{-1}$．

2-9. 在相同原子的有限一維晶格中的振动模式

在前节里对无穷晶格作了討論；在这一节里我們将看到，一个有限晶格所要求的边界条件如何使我們能自然而然地計算可能的振动模式数目．无論用以下两种方法中的哪一种都可以引入边界条件，現在让我們来討論这两种方法：

1. 导出駐波的边界条件　考虑 $(N+1)$个相同的原子按着从零到 N 的編号排列成的一个原子列．假設两端点的原子是固定的，因而有$(N-1)$个原子是可动的．运动方程(2-42)对于一个波长的一般解可以写作两个行波之和，一个向右传播，另一个向左传播：

$$x_n(t) = (A_1 e^{iqna+i\beta_1} + A_2 e^{-iqna+i\beta_2})e^{-i\omega t} \qquad (2\text{-}48)$$

此处 A_1 和 A_2 为振幅，β_1，β_2 为相角．边界条件是

$$x_0(t) = 0 \text{ 和 } x_N(t) = 0 \qquad (\text{对所有 } t \text{ 而言})$$

把第一个条件代入(2-48)，便要求 $A_1 = -A_2$ 和 $\beta_1 = \beta_2$．因为相

角相等，我們选取 $\beta_1 = \beta_2 = 0$. 取这样得到的解的实数部分，我們便得

$$x_n(t) = 2A_1 \sin qna \sin \omega t \tag{2-49}$$

这代表一个駐波. 从这个解推出的 ω 与 q 之間的关系与从行波解得到的一样，即(2-44). 而且，q 限于从零到 π/a 的正值. 把第二个边界条件用于(2-49)，就会选出一組分立的 q 值，即是适合于

$$\sin qNa = 0 \text{ 或 } q = (\pi/Na)j \tag{2-50}$$

的那些值. 此处 j 为一整数. 注意 $j = 0$ 必須除外，因为它相当于 $q = 0$，即所有的質点都是靜止的. 最大的 q 值，即 π/a，会使 $j_M = N$；不过这个值也必須除外，其理由与 $j = 0$ 时一样. 我們于是得到結論：

$$j = 1, 2, 3, \cdots (N - 1) \tag{2-51}$$

换句話說，**振动模式**（q 值）**的数目和可动原子数刚好是一样多.**

对于每一个 q 值有一个频率 ω_q 与之相对应，因此频率譜包含 $(N - 1)$ 条分立綫. 对于一条具有宏观长度的鏈而言，其譜綫是这样的密，以致我們可以称之为准連續譜.

2. 玻恩和馮·卡曼曾建議另一种引入边界条件的方法，称之为**循环或周期边界条件**；在用行波来表示振动模式时此法是很方便的. 我們暂且假定原子鏈形成一圓，其原子間距为 a. 令鏈的长度为 $L = Na$，其中原子数 $N \gg 1$. 若原子沿着圓周的編号为 $1, 2, 3, \cdots\cdots N$，因为下标 n 和 $n + N$ 指的是同一个質点，适用于此处的边界条件便是

$$x_n(t) = x_{n+N}(t) \tag{2-52}$$

将此条件用于行波(2-43)，便可将它写作

$$e^{iqna} = e^{iq(n+N)a} \text{ 或 } q = (2\pi/Na)g = (2\pi/L)g \tag{2-53}$$

此处 g 为一整数. 按照(2-46)，q 限制在从 $-\pi/a$ 到 π/a 的范围. 换句話說，g 的可能值为：

$$g = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots \pm N/2 \tag{2-54}$$

($g = 0$ 給出 $q = 0$，相当于所有質点是靜止的，故此值必須除外).

因而不同 g 值(或 q 值)的总数等于 N. 于是,我們便得到与在(1)中得到的相同的結論,即是,一条原子鏈的可能振动模式的数目与可以自由运动的原子的数目相等. 不过,在行波表示法里,q 可正可負; 在駐波表示法里 q 永远为正. 在这里頻譜仍然形成一組分立綫. 在行波表示法里,在波矢范围 dq 內的可能模式数,按(2-53)应該等于

$$dg = (L/2\pi)dq \tag{2-55}$$

在駐波表示法里,相应的数目按(2-50)該是

$$dj = (L/\pi)dq \tag{2-56}$$

在(2-55)里,q 分布在 $-\pi/a$ 到 π/a 之間,在(2-56)里則是从 0 到 π/a. 这說明了为什么在两种表达式里有因子 2 的差别,而在两种表示法中振动模式的总数却是一样的.

自然,实际上我們并不是对圓形的原子鏈特別感兴趣. 不过,只要 $N \gg 1$,在直綫鏈里我們也可以运用边界条件(2-52). 例如,我們可以設想把一条无穷的一維晶格分成宏观长度为 $L = Na$ 的小段.从物理观点来看,每一段应該与长度为 L 的圓形鏈具有同样的性質,因为只要 $N \gg 1$ 时,每个原子会"看到"同样的原子組态,原子之間的相互作用只局限在非常小的距离.

2-10. 一个振动模式和一个諧振子的等效性

在 2-2 节里已經指出,固体比热的中心問題是确定所考虑的晶格振动的可能模式.这个問題一經得到解答,我們便可根据下面的假設来計算固体的振动能量; 这个假設是: 对应于某个模式的能量与具有同样頻率的一个諧振子的能量是相等的. 在本节里我們要就一个由相同原子构成的一維晶格来証明这个假設是合理的. 关于三維情形的一般处理可以参考文献[15].

15) M. Born and M. Goppert-Mayer, *Handbuch der Physik*, Vol. 24/2; 同时参看 F. Seitz, *Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940, p. 125.

众所周知，一个具有质量M和角頻率ω的諧振子的能量可以写成

$$E = p^2/2M + M\omega^2 y^2/2$$

此处y是偏离，$p = M dy/dt$是动量．若仅用y来表示，就可写为

$$E = \frac{1}{2} M (dy/dt)^2 + M\omega^2 y^2/2 \qquad (2\text{-}57)$$

我們現在要証明，与一个振动模式相联系的能量的确可以写成(2-57)的形式．让我們考虑一种相应于(2-49)型的駐波的模式．由这种振动模式所引起的晶格中质点的动能等于

$$E_{动能} = \frac{1}{2} m \sum_n \left(\frac{dx_n}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2} m\omega^2 \sin^2\omega t \sum_n \sin^2 qna \qquad (2\text{-}58)$$

此处m为每个原子的质量，求和包括鏈上所有的质点．由振动模式q所引起的这个系統的势能为所有坐标x_n的函数，用$V(x_0, x_1, x_2, \cdots x_n \cdots)$来表示它．于是，按(2-42)，作用于质点$n$的力是

$$-\frac{\partial V}{\partial x_n} = m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = f(x_{n-1} + x_{n+1} - 2x_n) \qquad (2\text{-}59)$$

由此可得到势能的表达式如下：

$$V(x_0, x_1, \cdots x_n, \cdots) = \frac{1}{2} f \sum_n (2x_n^2 - x_n x_{n+1} - x_n x_{n-1}) \qquad (2\text{-}60)$$

(注意，每个混合項在求和里都出現两次，使上面的两个方程式一致；这一点若把求和明显地写出就可以容易地驗証这一点．）把(2-49)的駐波解代入(2-60)，經过一些計算之后可得：

$$V = 2f \sin^2(qa/2) \cos^2\omega t \sum_n \sin^2 qna \qquad (2\text{-}61)$$

利用由(2-44)所决定的ω与q之間的关系便可写出：

$$V = \frac{1}{2} m\omega^2 \cos^2\omega t \sum_n \sin^2 qna \qquad (2\text{-}62)$$

把(2-58)和(2-62)加起来就得到由模式q所引起的总振动能量，即是

$$E = \frac{1}{2} m\omega^2 S, \text{ 此处 } S = \sum_n \sin^2 qna \quad (2\text{-}63)$$

注意,这个表达式是与时間无关的. 假定现在我們令(2-62)等于一个諧振子的势能(卽等于(2-57)中的最后一項),这显然要求

$$y = (mS/M)^{1/2} \cos \omega t \quad (2\text{-}64)$$

如果这个振动模式的确是与一个諧振子等效,按照(2-57)和(2-64),其动能就該是

$$E_{\text{动能}} = \frac{1}{2} M (dy/dt)^2 = \frac{1}{2} m\omega^2 S \sin^2 \omega t$$

这个表达式与式(2-58)全同,这样我們便得到了要証明的等效性.于是,与某个具有角頻率 ω_q 的振动模式相联系的平均能量便由普朗克公式(2-14)所給定,卽是

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\hbar\omega_q}{e^{\hbar\omega_q/kT} - 1} \quad (2\text{-}65)$$

在温度 T 时,与波矢量为 q 的振动模式相联系的量子数 n_q 是:

$$n_q = \langle \epsilon \rangle / \hbar\omega_q = (e^{\hbar\omega_q/kT} - 1)^{-1} \quad (2\text{-}66)$$

通常称这些量子为具有頻率 ω_q 的声子,以与电磁輻射情形里的光子相类比. 声子的概念便于在导电理論里討論电子与晶格振动的相互作用. 象光子一样,声子在这个意义上具有粒子的性質,卽我們可以使之与一定的能量 $h\nu_q = \hbar\omega_q$ 和动量 $p = h\nu_q/c_s$ 相联系,此处 c_s 是这个振动模式的传播速度. 这样,可以把一个声子和一个电子之間的"碰撞"当作是两个粒子之間的碰撞来处理. 对于这种碰撞,能量守恆定律及动量守恆定律都适用.

2-11. 相同原子的一維晶格的比热

根据前面几节所得的結果,要推导出一个相同原子的一維晶格的比热表达式便是一件簡单的事了. 在駐波的表示法里,按照(2-56),在波矢量范围 dq 内的模式数等于 Ldq/π,此处 L 为鏈的长度. 波矢量限于从 0 到 π/a. 于是在温度 T 时晶格的振动能量

便由

$$E = \frac{L}{\pi}\int_0^{\pi/a} \frac{\hbar\omega_q}{\exp(\hbar\omega_q/kT) - 1}\,dq \qquad (2\text{-}67)$$

給出，此处按式（2-50）所定义的可能波矢量的求和已經換用了积分来近似。利用由（2-44）所給的 ω_q 与 q 之間的关系式，可以把 dq 代之以

$$\frac{dq}{d\omega}d\omega = \frac{2d\omega}{a\omega_M \cos(qa/2)} = \frac{2d\omega}{a(\omega_M^2 - \omega^2)^{1/2}} \qquad (2\text{-}68)$$

因此，

$$E = \frac{2L}{\pi a}\int_0^{\omega_M} \frac{\hbar\omega d\omega}{[\exp(\hbar\omega/kT) - 1][\omega_M^2 - \omega^2]^{1/2}} \qquad (2\text{-}69)$$

对 T 微分可以得到比热与温度的函数关系，其結果如图 2-11 里下面的曲綫所表示，此处所取的临界温度为 $\theta = \hbar\omega_M/k = 200°K$。将此結果与对应于德拜近似的一維連續理論加以比較是有趣的。

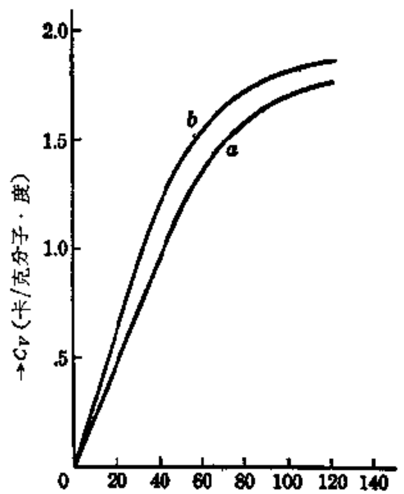


图 2-11. 曲线 a 代表根据式（2-69）所得的单原子一维晶格的比热与 T 的关系；曲线 b 是德拜理论的结果，代表从式（2-70）所推出的 c_V。在两种情形中 $\theta = 200°K$。［取自 M. Blackman, *Proc. Roy. Soc.*, London, **A 148**, 365 (1935)］

按照(2-24)，一条长度为 L 的連續繩在 $d\omega$ 范围內的振动模式数应等于 $Ld\omega/\pi c_s$，此处传播速度 c_s 为一常数．通过选取頻譜的截止頻率，把这个模型用于一条原子鏈，便得到振动能量

$$E=\frac{L}{\pi c_s}\int_0^{\omega'_M}\frac{\hbar\omega d\omega}{\exp(\hbar\omega/kT)-1} \tag{2-70}$$

在这种情形里的上限 ω'_M 是由下述事实决定的：模式数与鏈上的原子数 N 相等，即是

$$(L/\pi c_s)\int_0^{\omega'_M}d\omega=N$$

或

$$\omega'_M=N\pi c_s/L \tag{2-71}$$

注意，这个上限与式(2-69)中出现的上限是不同的．根据式(2-70)所計算的比热如图 2-11 中上面的曲綫所示，其临界温度仍旧取作 $\theta=\hbar\omega'_M/k=200°K$．

2-12. 双原子綫型晶格的振动模式

考虑一个如图 2-12 所示的一維双原子晶格，用 a 代表其最近

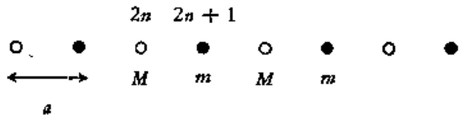


图 2-12．等距质点 M 和 m 的线型链

邻之間的距离．质点序号是这样編的：偶数质点具有质量 M，而奇数质点具有质量 m．若假定只在最近邻之間才有相互作用，类似于式(2-42)便得到运动方程式如下：

$$\begin{aligned}M\ddot{x}_{2n}&=f(x_{2n-1}+x_{2n+1}-2x_{2n})\\ m\ddot{x}_{2n+1}&=f(x_{2n}+x_{2n+2}-2x_{2n+1})\end{aligned} \tag{2-72}$$

我們試用如

$$x_{2n}=Ae^{-i(\omega t-2nqa)}$$

和

$$x_{2n+1}=Be^{-i[\omega t-(2n+1)qa]} \tag{2-73}$$

类型的行波来解这些方程;此处 q 为某个振动模式的波矢量,A 和 B 分别是对应于质量为 M 和 m 的质点的振幅.将解代入式(2-72),得到如下两个方程:

$$(M\omega^2-2f)A+2Bf\cos qa=0$$
$$(m\omega^2-2f)B+2Af\cos qa=0 \tag{2-74}$$

只是当 A 和 B 的系数行列式等于零时,即是

$$\begin{vmatrix}(M\omega^2-2f) & 2f\cos qa\\ 2f\cos qa & (m\omega^2-2f)\end{vmatrix}=0 \tag{2-75}$$

时,这組方程才具有非零的解.这給出頻率平方的两个可能值如下:

$$\omega^2=f\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)\pm f\left[\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)^2-\frac{4\sin^2 qa}{Mm}\right]^{1/2} \tag{2-76}$$

因为 ω 必須为正,故每个 ω^2 值只决定一个 ω 值.所以,与单原子晶格不同,現在有两个角頻率 ω_+ 和 ω_- 与波矢量 q 的一个值相对应.在表示 ω 与 q 的关系的图里(图 2-13)便会有两"支",与 ω_- 相对应的称为声学支,与 ω_+ 相对应的称为光学支.我們将在 $M>m$ 的假定下对这两支加以討論.当 $q=0$ 时我們得到

$$\left.\begin{aligned}\omega_+&=\left[2f\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)\right]^{1/2},\\ \omega_-&=0,\end{aligned}\right\}\text{若 } q=0 \tag{2-77}$$

从(2-76)的形式我們看到,在这里,与在单原子晶格情形中一样,頻率为波矢量的周期函数.因而第一区将 q 的值限制在从 $-\pi/2a$ 到 $+\pi/2a$ 的范围內,如图 2-13 所示.在 $q=\pm\pi/2a$ 时,显然两个角頻率为

$$\left.\begin{aligned}\omega_+&=(2f/m)^{1/2},\\ \text{和}\qquad \omega_-&=(2f/M)^{1/2},\end{aligned}\right.\quad\text{若 } q=\pm\pi/2a. \tag{2-78}$$

表示 ω_+ 和 ω_- 与 q 的关系的全部曲綫如图 2-13 所示.质量比 M/m 愈大,两支之間的頻率間隙就愈宽."禁止"頻率(或能量)区的存在在固体电子論里也会碰到.同时要注意,随着比值 M/m 的

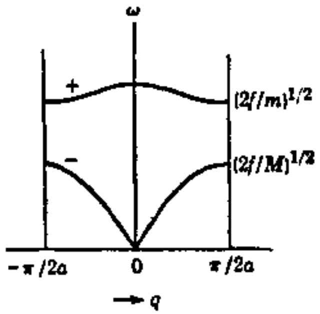


图 2-13. 与双原子线型晶格相应的光学支(上曲线)和声学支(下曲线).

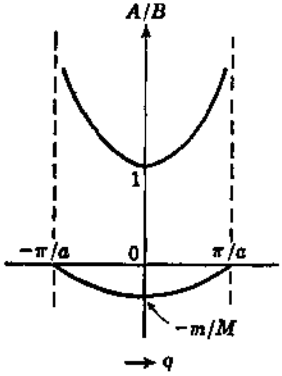


图 2-14. 在声学支(上曲线)和光学支(下曲线) 中振幅比值 A/B 与波矢量 q 的关系. A 与 m 对应,而 B 与 M 对应, $M>m$.

增加,光学带的宽度会变窄.

对这两支在物理上的差别加以研究是有趣的. 只要我們在两种情形下計算振幅 A 和振幅 B 的比値, 就可以作到这一点. 让我們首先考虑 $q=0$ 即波长为无穷大的情形. 从式 (2-77) 和式 (2-74)得到:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{对于声学支:} & A = B \\ \text{对于光学支:} & -MA = mB\end{array}\right\} \text{若}\ q=0 \qquad (2\text{-}79)$$

换句話説,在声学支里所有質点沿同一方向运动;而在光学支里两类質点沿相反的方向运动, 使每个晶胞的重心保持不动. 对于别的 q 值,可以从式(2-76)和式(2-74)計算出比値 A/B 来. 所得的結果如图 2-14 所示. 我們看到,在区的边界上, 即在 $q=\pm\pi/2a$ 处,可以得到如下的結論: 在声学支上,質量为 m 的輕質点全都保持不动($B=0$),而在光学支上,則是質量为 M 的重質点保持不动($A=0$). 詳細的討論可以参看上面已經引用过的 Brillouin 的书中的第十五节.

关于离子晶体对电磁輻射的吸收可以在此略作评论. 如所周知,这些晶体在光譜的紅外区域,即相当于頻率 $\nu\approx 10^{13}$ 秒$^{-1}$ 和波

长 $\lambda \approx 3 \times 10^{-3}$ 厘米的区域，有着很強的吸收. 显然，这些波的波矢量具有 $q = 2\pi/\lambda \approx 10^3$ 厘米$^{-1}$的数量級. 而晶格振动的区边界相应于 $\pi/2a \approx 10^8$ 厘米$^{-1}$. 換句話說，在表示 ω 与 q 的关系的图里，这些振动实际上相应于上面一支的极大値的那些振动. 因此，按式(2-77)，紅外吸收頻率应該近似地由下式給出:

$$\omega_{光} \approx \left[2f\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)\right]^{1/2}$$

正是由于这个原因，称上面一支为光学支. 于是紅外光吸收便相当于这样一种振动: 正离子晶格相对于負离子晶格的振动，使得每个晶胞的重心保持不动.

2-13. 三維晶格的振动譜和比热

对一維空間振动模式的計算可以推广到二維和三維的情形. 关于一般的理論可以参考文献，在此只要提一下所得的結果也許就够了[16]. 二維晶格的振动頻谱首先由布拉克曼計算出来，他也对簡单立方晶格計算了頻譜[17]. 根据这些結果他能够运用象在 2-11 节里对一維晶格所用的方法来計算比热. 在低温区域，如此得到的比热可与德拜公式(2-37)相等，于是可以对不同的溫度算出德拜溫度 θ_D. 布拉克曼对簡单立方晶格的計算結果如图 2-15 所示. 我們看到，θ_D 并不是恆定不变的，这表明在实际晶体中可能与德拜理論有着相当大的出入.

利用粒子之間底离子吸力和排斥力，开勒曼对 NaCl 作了研究[18]. 图 2-16a 代表开勒曼得到的 NaCl 的振动頻譜，它与德拜理論里所用的連續譜之間的区别是很明显的. 开勒曼計算出来的德

16) 参看 M. Born and M. Goppert-Mayer, *op. cit*(前已引用过,下同——譯者); F. Seitz, *op. cit.*; L. Brillouin, *op. cit.*

17) M. Blackman, *Proc. Roy. Soc.* (London), **A148**, 384 (1935); **A 159**, 416 (1937); *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **33**, 94 (1937).

18) E. W. Kellerman, *Phil. Trans.*, **A 238**, 513 (1940); *Proc. Roy. Soc.* (London), **A 178**, 17 (1941).

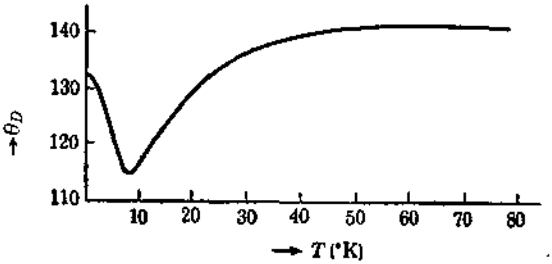


图 2-15. 简单立方晶格的德拜温度与 T 的关系. [取自 Blackman, 参考17)]

拜温度作为 T 的函数，如图 2-16b 里的圆圈所示. 我們看到，理論与从实验所得到的曲綫吻合得非常好.

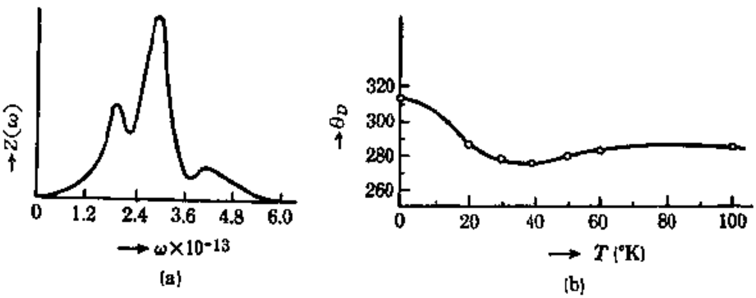


图 2-16. (a)中给出了 NaCl 的振动频谱. (b)中的小圈代表根据(a)所计算出来的 θ_D; (b)中的曲线是从实验获得的. [取自 Kellerman, 参考18)]

参 考 文 献

M. Born and M. Goppert-Mayer, *Handbuch der Physik*, 24 (2) (1933).

M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford, New York, 1954.

M. Blackman, *Reports on Progress in Physics*, 8, 11 (1941).

L. Brillouin, *Wave Propagation in Periodic Structures*, Dover, New York, 1953.

A. Eucken, *Handbuch der Experimental Physik*, 8 (1) (1929).

P. H. Keesom and N. Pearlman, *Encyclopedia of Physics*, 14, Springer, Berlin, 1956.

J. de Launay, in F. Seitz and D. Turnbull (eds.), *Solid State Physics, Vol. 2*, Academic Press, New York, 1956.

E. Schrödinger, Handbuch der Physik, **10** (1933).
F. Seitz, *Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940, Chap. 3.

习 题

2-1. (a)推导出 C_p 和 C_V 之差的表达式(2-4). (b)若钠在室温的压缩系数为 1.23×10^{-12} 厘米^2. 达因$^{-1}$, 线膨胀系数为 6.22×10^{-5}, 计算在此温度时每克分子钠的 $C_p - C_V$; 将此结果与单原子分子气体的 $C_p - C_V$ 作比较. 同时也计算 Na 的格吕奈森常数.

2-2. 根据量子力学,一个刚体转子可能的能级由 $E_n = (\hbar^2/2J)\,n\,(n+1)$ 所给定,此处 J 为转动惯量,并且 $n = 0, 1, 2, \cdots\cdots$. 在分子 H_2 和 Cl_2 中,对绕垂直于原子核间连线的轴的转动, 计算基态和第一激发态之间的能量差. (答案分别为 14.7×10^{-3} 和 0.06×10^{-3} 电子伏.) 同时估计绕原子核间连线转动的 $E_1 - E_0$ 值, 并証明这种转动一般对转动比热不作贡献. 在什么温度下 H_2 和 Cl_2 的转动比热中才表现出量子效应? 若已经知道与转子的一个能级 E_n 对应的可能态数为 $2n(n+1)$,根据统计力学証明, 在室温时一个分子、譬如 Cl_2 的转动比热为 R 卡/克分子 (提示: 根据统计力学, 在 T 时的平均能量由下式给定:

$$\langle E\rangle = \left[\sum_n E_n Z_n \exp\left(-E_n/kT\right)\right]\Big/\left[\sum_n Z_n \exp\left(-E_n/kT\right)\right]$$

此处 Z_n 为与 E_n 相联系的可能态数. 在所考虑的问题中可以把求和用积分来代替.)

2-3. 较详细地讨论一个双原子分子的比热(包括平移、转动和振动).在不同的温度范围内 C_p/C_V 的比值是什么?

2-4. 考虑由 N 个相同原子构成的一个阵列, 其中最近邻之间的间距为 a. 在德拜近似的基础上讨论这个系统的比热, 并証明在低温的比热与 T 成比例.

2-5. 在德拜近似的基础上,讨论一个二维正方晶格的比热,其最近邻之间的间距为 a. 証明在低温时其比热正比于 T^2.

2-6. 考虑一个空腔,其中充满着与环境温度 T 平衡的黑体辐射. 如所周知,每单位体积的辐射能量 u 只是 T 的函数;而且,辐射压力 $p = u/3$. 在 p-V 图中, 用此"气体"作一卡诺循环: 先从 V_1 等温膨胀到 V_2,然后绝热膨胀使温度稍降至 $T - \Delta T$; 最后经过等温和绝热压缩而回至原处. 利用关于

把热变成功的效率的熟知定理，証明能量密度 u 与 T^4 成比例。解释为什么辐射气体的比热总是正比于 T^3，而在固体中的德拜近似里，只在低温时才是如此。

2-7．较详细地讨论，相同原子的一个等距离阵列的力学性质与一个电学的低频滤波器之间的相似之处。（参看，例如，Brillouin 的书，前已列举）

2-8．根据玻恩所建议的截止步骤（节 2-7），讨论固体的比热，并証明将获得形式如(2-41)的表达式。

第三章　金属晶格的一些性质

3-1. 金属的結构

大多数的金属結晶成下列三种結构中的一种：体心立方晶格(b.c.c.)，其中每个原子被八个最近邻所包围；面心立方晶格(f.c.c.)，其中每个給定原子具有十二个最近邻原子；以及六角密堆(h.c.p.)晶格，其中的配位数也是十二.

根据原子是球形的假設，由晶胞的大小(用X射綫衍射或别种方法所获得)，我們可以定义原子的一个半径；这样定义的半径是由两个最近邻原子之間距离的一半給出. 从下面的事实可以看出这一步驟是有着物理意义的：在那些結晶成不只一种結构的金属中(每种結构在一定温度范围内是稳定的)，在各种結构里按上述方法定出的半径几乎是一样的. 在表 3-1 中給出了一些金属的最接近的距离(原子半径的两倍)[1]. 这些金属結晶成上述三种結构中的一种.

在图 1-4 里画出了 b.c.c. 和 f.c.c. 的結构. 在图 3-1 里所画出的 h.c.p. 結构与 f.c.c. 有着密切的关系，这可以利用图 3-2 来說明. 令图 3-2 里的黑点代表一层作密堆排列的圓球. 在这层上面我們摆出用×来代表的另外一层. 在第二层上面的第三层原子可以有两种摆法：(1) 可以把它們放在相当于图 3-2 中空圈的位置，或者(2)把它們放在其投影与第一层完全相同的位置(点). 于是可以用两串数目 1, 2, 1, 2, 1, 2,……和 1, 2, 3, 1, 2, 3,……作为記号来代表两种可能的摆法. 前者对应于 h.c.p. 結构；后者则与 f.c.c. 的結构相当，只要把图 3-2 中的三层原子認作是 f.c.c.

1) 关于晶格参量的全部列表，参看，例如，C. S. Barrett, *Structure of Metals*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1952, p. 646.

表 3-1.　一些金属的結构及最接近距离（在 20°C），这些金属結晶成三种金属結构中的任意一种．星号标明的是标准状态．

体心立方		面心立方		六角密堆	
金属	d(埃)	金属	d(埃)	金属	d(埃)
Li	3.039	Cu	2.556	αBe*	2.225
Na	3.715	Ag	2.888	Mg	3.196
K	4.627	Au	2.884	Zn	2.664
V	2.632	Al	2.862	Cd	2.979
Ta	2.860	Th	3.60	αTl*	3.407
Cr	2.498	Pb	3.499	αTi*	2.89
Mo	2.725	γFe（外插值）	2.525	αZr*	3.17
αW*	2.739	βCo	2.511	Hf	3.15
αFe*	2.481	Ni	2.491	αCo*	2.506
δFe(1425°C)	2.54	βRh*	2.689	Ru	2.649
		Pd	2.750	Os	2.675
		Ir	2.714		
		Pt	2.775		

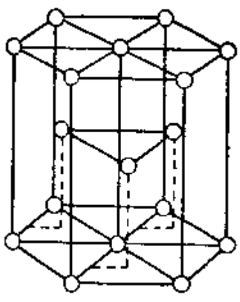


图 3-1.　六角密堆結构．

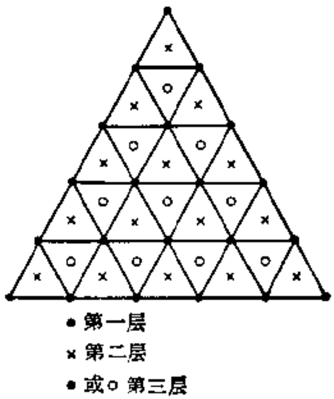


图 3-2.　说明 h.c.p. 结构（● × ● × 等等）和 f.c.c. 结构（● × ○ ● × ○ ● 等等）之间的关系．

結构中垂直于体对角綫的三层原子面，就能容易地看出这一点．所以 h.c.p. 和 f.c.c. 两种結构都相当于球体的密堆結构；b.c.c.

的結构则不是如此。如在习题 1-1 里所証明的一样，排成密堆的球体所占的体积分数是 $2^{\frac{1}{2}}(\pi/6) \approx 0.74$。用半径相同的球体所摆出的 f.c.c.（或 h.c.p.）晶格与 b.c.c. 晶格的密度之比为 1.09（参看习题 1-1）。

一种金属結晶为某一特定結构的原因必須从如下事实里去寻找：这种結构的自由能 $E - TS$ 比任何別种結构的自由能要低[2]。关于有些金属在不同的溫度范圍內結晶为不同的結构（同素异形体），也可作同样的說明。这种現象在三价和四价的金属以及过渡金属[3]里特别突出。例如，αFe（b.c.c.）在 910℃ 以下是稳定的；在 910℃ 到 1400℃ 之間的稳定結构是 γFe(f.c.c.)；在 1400℃ 到溶点（1530℃）之間，結构又变成了 b.c.c.（δFe）。在这里，从一种結构轉变为另一种結构又是自由能为最低的要求所决定的。这并不是說，既存的一种結构一經成为非稳定态时这种轉变就发生了；事实上，結构的轉变牽涉到原子的重新排列，这一过程可能需要很长的时間。原因是，即令在轉变以后的自由能比在初态时的为低，两态之間通常是被能垒或激活能隔开的（参看 3-5 节）。热力学只指出了平衡的条件，对于反应的速度或者在建立平衡时所涉及的过程却不能提供任何知識。从原子的观点来看，晶体結构的稳定性問題是一个涉及原子之間相互作用的結合能的間題。在 10-13 节中，将根据金属电子理論对金属的結合能問題作簡短的討論。

3-2. 晶格缺陷和組态熵

按照热力学原理，一个固体（在較低外压下）在溫度 T 时的平衡是由自由能 $F = E - TS$ 的最小值所决定的（参看附录 A）。我們在下面将看到，这个条件必然使得在所有 $T > 0°$K 的溫度范

2) 关于热力学的平衡条件，参看附录 A。

3) 內层电子没有填满的元素称为过渡元素。例如，Fe，Ni，和 Co 具有未填满的 $3d$ 层电子，而 $4s$ 层上已经为电子所占据；所以这些金属是过渡金属。关于电子的 $s, p, d, f, g, \cdots$ 符号，可以参看原子理论的教科书；同时参看节 18-2。

围内，在晶格中存在着某种程度的无序．我們預先着重声明，本节中所討論的晶格无序或者晶格缺陷，并不包括那些由于生長条件不够理想而引起的晶体中的偶然性的瑕疵；所考虑的这些缺陷之所以存在，是由于热力学平衡条件的結果．弗伦克耳[4]首先認識到，晶格缺陷在固体的許多物理性質上起着很重要的作用，萧特基[5]在发展这些观念方面作了很多的貢献．晶格无序的最簡单的例子是晶格空位和填隙原子（參看图 3-3），填隙原子是这样一些原子，它們在晶格中所占据的位置是理想晶格中不应該有原子出現的地方．在作这类討論时，我們必須指出我們将称之为热熵和組态（或混合）熵的两者之間的区别，我們分别用 S_{th} 和 S_{cf} 来代表它們．热熵 S_{th} 决定于晶体的总振动能分布在各个可能振动模式上的可能的分布方式的数目 W_{th}，按熟知的玻耳兹曼关系式[6]（參看附录 E），

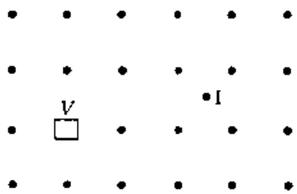


图 3-3．在一个二维方晶格中的空位（V）和填隙原子（I）．

$$S_{th} = k \log W_{th} \tag{3-1}$$

例如，在固体的爱因斯坦模型里，用 $3N$ 个諧振子来代表含有 N 个原子的一个固体（參看 2-4 节），W_{th} 便代表振动能分布在 $3N$ 个諧振子上的可能分布方式的数目．假使 ν 为爱因斯坦频率，同时 $h\nu \ll kT$，按照习題 3-3，我們便得到：

$$S_{th} = 3Nk[1 + \log(kT/h\nu)] \tag{3-2}$$

4) J. Frenkel: *Z. Physik*, **35**, 652 (1926)；以及 *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford, New York, 1946. 这是一本非常清楚的书，虽然书名指的是液体，里面却包含着很多有关固体的知识．

5) 參看，例如，C. Wagner & W. Schottky, *Z. Physik. Chem.*, **B 11**, 163 (1931)；W. Schottky, *Z. Physik. Chem.*, **B29**, 353 (1935).

6) 关于统计热力学的初步討论以及在固体物理里的一些应用，參看 R. W. Gurney, *Introduction to Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1949；同时參看 M. Born, *Atomic Physics*, 5th ed., Hafner, New York, 1951.

晶体的組态熵与能量的分布无关，它完全由原子在可能的晶格位置上的可能排列方式的数目 W_{cf} 所决定。例如考虑一个含有 N_a 个 A 原子和 N_b 个 B 原子的晶格，假定所有的格点在这样一个含义上都是等效的，即每个給定的格点都可以被 A 也可以被 B 占用。我們让讀者在习題 3-2 中証明，

$$W_{cf} = \frac{(N_a + N_b)!}{N_a! N_b!} \tag{3-3}$$

代表 N_a 个 A 原子和 N_b 个 B 原子在$(N_a + N_b)$个格点上的各种不同排列的数目。可以仍旧按玻耳兹曼关系得到与 W_{cf} 相联系的組态熵：

$$S_{cf} = k \log W_{cf} = k \log \left[\frac{(N_a + N_b)!}{N_a! N_b!}\right] \tag{3-4}$$

对于一个包含着同一种原子而又沒有任何晶格缺陷的理想晶体而言，因为原子的排列只有一种可能方法，所以 $W_{cf} = 1$，$S_{cf} = 0$。在通常的热力学公式中出現的总熵等于热熵和組态熵之和，即是

$$S = S_{th} + S_{cf} \tag{3-5}$$

可以用上面所得的結果来定性地解释为什么在任何 $T > 0$ 的温度下总会有晶格缺陷存在。例如在一个完美的金属晶格中，假使我們把晶体內部的原子移到表面上去，因而造成許多晶格空位，这便需要一定数量的能量，也就是說，E 增加了，結果 F 也增加了；从热力学的观点看，这种情况本身是不利的。但是，空位的产生增加了晶体中的无序，因而組态熵从零增加到由所产生的空位数 n 决定的某个定值。事实上，根据 (3-4)，与 N 个原子和 n 个空位在$(N + n)$个格点上的各种可能排列方式相联系的組态熵应該是

$$S_{cf} = k \log \left[\frac{(N + n)!}{N! n!}\right] \tag{3-6}$$

既然熵是以 $-TS$ 的形式在自由能中出現，因而熵的增加就使得 F 減小，因此从热力学上說这是有利的。由于上述內能为一方面，熵为另一方面，两方之間的竞爭結果，在一个稳定的組态里就会有一

部分格点是空着的．图 3-4 是 F 与 n/N 的函数关系的示意图，为簡单計，我們假定了热熵与分数 n/N 无关．平衡态对应于在温度 T 下 F 的最小値．晶格无序的任何再进一步的增加，就会需要更多的能量，这个能量大于由于熵的增加而減少的自由能．类似的討論也适用于其他类型的晶格缺陷．在下一节里我們将定量地討論晶格缺陷的数目与温度的关系．

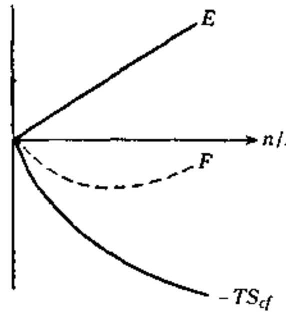


图 3-4．能量和組态熵项与晶格空位分数 n/N 的关系的示意图．自由能 F 的极小值决定 n/N 的平衡值．

3-3．空位数和填隙原子数与温度的关系

考慮一个包含 N 个相同原子的完美晶格，在温度 T 时这个(非穩定)晶体的自由能为 $F_p(T)$．設想我們制造了 n 个晶格空位，令制造一个空位所需要的能量为 ϕ_v．我們将假定 ϕ_v 与 n 无关，只要 $n \ll N$ 这种假設就可以認为是合理的；并且假定沒有两个空位互为最近邻．于是相对于完美晶体而言，这个非完美晶体的能量就增加了 $n\phi_v$．同时，与这种非完美晶体相联系的有一个由(3-6)所給定的組态熵 S_{cf}．託我們更进一步假定，每增加一个空位則热熵增加 ΔS_{th}，这种改变的物理原因将在下面討論．于是我們可以把这个非完美晶体的自由能写作

$$F(n, T) = F_p(T) + n\phi_v - nT\Delta S_{th} - kT\log\frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (3\text{-}7)$$

为了求出 n 的平衡值，我們利用在平衡时 $(\partial F/\partial n)_T = 0$ 这一事

实. 利用斯特林公式在 $x \gg 1$ 时的形式 $\log x! \approx x\log x$, 从(3-7)式我們得到:

$$n/(N+n) \approx n/N = e^{\Delta S_{\text{th}}/k} e^{-\phi_v/kT} \tag{3-8}$$

所以,除开由 ΔS_{th} 确定的一个常数以外, 一个給定的格点成为空位的几率将由含有空位形成能 ϕ_v 的玻耳兹曼因子确定. 在3-4节里我們将看到,金属的 ϕ_v 为一个电子伏的数量級. 上面所討論的这种无序通常称作萧特基无序,而空位則常被称作萧特基缺陷.

到此为止, 我們的处理方法基本上是一种热力学的方法. 为了弄清楚由每个空位所引起的热熵改变 ΔS_{th} 的物理意义,我們将考虑一个簡单的爱因斯坦固体模型. 这时, 完美晶体的热熵就等于 $3N$ 个具有爱因斯坦频率 ν 的諧振子的热熵; 并且只要 $kT \gg h\nu$,它便由(3-2)給出.

在非完美晶体中, 邻近空位的原子会具有比 ν 为小的振动频率,因为回复力减小了,特别是沿着原子与空位联綫方向上的回复力减小了. 为了使討論簡化, 我們将假定, 在爱因斯坦模型里,在非完美晶体中邻近空位的每个原子相当于频率为 $\nu' < \nu$ 的3个諧振子. 所以,若 x 为包围每个空位的原子数,此处所用的爱因斯坦模型便成为:

$3nx$ 个频率为 ν' 的谐振子,

$(3N - 3nx)$个频率为 ν 的諧振子.

于是,与(3-2)相似,非完美晶体的热熵便是

$$S_{\text{th}} = 3nxk[1 + \log(kT/h\nu')] + \\ + (3N - 3nx)k[1 + \log(kT/h\nu)] \tag{3-9}$$

从(3-9)中减去(3-2)再除以 n,便得到每产生一个空位所增加的热熵

$$\Delta S_{\text{th}} = 3xk\log(\nu/\nu') \tag{3-10}$$

虽然此处所用的模型是一个簡单的模型, 它却清楚地說明了这样一个事实,卽 ΔS_{th} 是由于晶格振动的频譜有所改变而引起的. 对于这个模型,把(3-10)代入(3-8)便得到

$$n/N = (\nu/\nu')^{3x}e^{-\phi_v/kT} \qquad (3\text{-}11)$$

因为 $\nu > \nu'$,指数函数前面的因子 > 1,我們看到,热熵的改变是有利于空位的形成的.因为 $3x$ 是一个相当大的数(对 b.c.c.为24,对 f.c.c. 为 36),上述这个因子可以是一个很大的数.

可以在这里略談一下 ϕ_v 与温度的关系.很明显,当 T 增加时,晶格膨胀了,結合力因而減小,所以 ϕ_v 随温度的增加而減小.在第一級近似下,我們可以在 ϕ_v 和 T 之間写出一个綫性关系,卽是,

$$\phi_v = \phi_{v0}(1 - \alpha T) \qquad (3\text{-}12)$$

此处 α 为温度系数,ϕ_{v0} 是在 $T = 0$ 时每个空位的形成能.在文献里[7]常常碰到与(3-8)或(3-11)类型的表达式有关的如下的論証:若我們把(3-12)代入(3-8),卽得到

$$n/N = e^{\Delta S_{th}/k}e^{\alpha\phi_{v0}/k}e^{-\phi_{v0}/kT}$$

于是有人訠为,若有可能测出 n/N,則 $\log(n/N)$ 与 $1/kT$ 的关系图就会給出 ϕ_{v0},而不是 ϕ_v;更进一步,人們有爭議的是,在指数函数前面的因子乘上了 $\exp[\alpha\phi_{v0}/k]$.但是这些論証是不正确的,因为他們忽略了伴随着 ϕ_v 的改变 ΔS 随温度的改变[8].事实上,当压力等于零时,我們得到:

$$d(\Delta S)/dT = (1/T)d\phi_v/dT$$

故测量了 n/N 与 T 的函数关系,实际上卽是测量了 ϕ_v(参看节 7-1).

其他类型的晶格缺陷可以用类似于处理空位的方法来处理.例如,考虑弗伦克耳缺陷,这种缺陷是由原来在正常晶格位置上

---

7) 參看,例如,N. F. Mott & R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford, New York, 1946, p. 30; W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York, 1952, P. 116.

8) 在 W. Shockley 主编的 *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Wiley, New York, 1952, p. 296 中,C. Zener 已经指出这一点.Y. Haven and J. H. Van Santen, *Philips Research Repts.*, **7**, 474 (1952) 在离子晶体中的扩散理论里也提出了类似的反对意见.

的原子迁移到晶格的間隙位置而形成的，所以一个弗伦克耳缺陷包括两个成分：一个空位加上一个填隙原子．我們让讀者在习題 3-7 中去証明，在温度 T 下平衡时的弗伦克耳缺陷数是由

$$n = (NN_i)^{1/2} e^{\Delta S_{\rm th}/2k} e^{-\phi_F/2kT} \quad (\text{若 } n \ll N) \qquad (3\text{-}13)$$

所給出；此处 N 为原子数，N_i 为可能的填隙位置数，$\Delta S_{\rm th}$ 是每产生一个弗伦克耳缺陷的热熵改变，ϕ_F 是每个弗伦克耳缺陷的形成能．在指数中出現的因子 2 是由于弗伦克耳缺陷包含着两个成分．可以用化学的語言把弗伦克耳缺陷的产生写成一个平衡反应：

$$\left.\begin{matrix}\text{被占据着的格点}\\ +\text{空着的填隙位置}\end{matrix}\right\} \rightleftharpoons \text{空位}+\text{填隙原子} \qquad (3\text{-}14)$$

根据这个式子，熟悉質量作用定律的讀者們可以很容易地看出，n 应当与 $(NN_i)^{1/2}$ 成比例，因而在(3-13)中的指数是正确的．

3-4. 在金属中晶格缺陷的形成

金属中有好多种不同类型的晶格无序，不过，占优势的通常只有几种，即形成能为最小的那些；根据前节所得的結論看来，这是很明显的．关于形成如晶格空位及填隙原子这样一些簡单晶格缺陷的过程和所涉及的能量，可以在这里簡单地說几句．一个晶格空位可以通过例如图 3-5a 所示的过程形成．設想一个原子例如 B，跳到表面上的 A 位置，它所留下来的空位可以被另一个跳入这个空位的原子例如 C，所占据；象这样的連續跳跃于是就使晶格空位从表面扩散到晶体的內部．外表面不一定是供給空位的唯一泉源，內部裂縫，細空，以及位錯(参看 3-12 节)在这方面可以起同样的作用．例如，当晶体的温度降低，从而空位的密度必須減小时，上述这些泉源同时也可以起排除空位的谷(sink)的作用．

通过上述一类过程而产生的空位，其形成能主要是由开始的几个跳跃所需消耗的能量来决定．当这个空位离开它的来源处几个晶格距离以后，晶体的能量便与空位"所占据"的晶格位置基本

上无关(至少当它不变成另外一个空位或缺陷的最近邻时). 在图 3-5b 中示意地画出了这种情形. 不过要記得, 虽然跃迁前后的能量可能是相等的, 但实现跃迁总需要有一定的"激活能". 換句話說,对于一个空位而言,两个可能的相邻晶格位置是由一个势垒隔开的,如图 3-5b 中用 ϵ_j 所表示的. 正因为如此, 建立热平衡需要較长的时間,特别是在低温时间更要长, 因为空位的迁移率, 或者正确一些說, 邻近一个空位的原子的迁移率变小了. 所以人們可以用从比較高的温度把晶体驟冷到低温的方法,即淬火,使高温的原子組态"冻結"下来.

一个弗伦克耳缺陷的产生可以是由于一个"正常"的原子跳跃到近邻填隙位置上的結果. 若是这个填隙原子并不跳回由此产生的空位, 那末或者填隙原子或者空位或者两者就可以从它們产生的地方向远处迁移, 于是最后得到一个自由的填隙原子和一个自由的空位. 所以在弗伦克耳缺陷的两个成分脫离相互影响以前, 对于一个弗伦克耳缺陷可以有各种不同的分离程度. 所以图 3-5b 中的示意图也适用于一个弗伦克耳缺陷的形成.

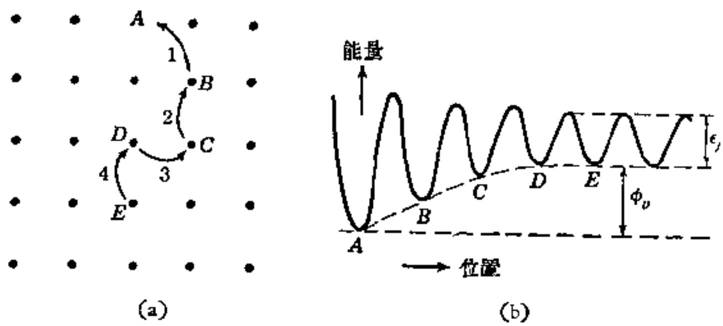


图 3-5. 一连串的跳跃产生一个空位,它向晶体内部迁移 (a). 在 (b) 中画出了当一个空位向内部扩散时的势能; 极限值 ϕ_v 为形成能; ϵ_j 为这个空位的跳跃激活能.

对产生一个空位所需的能量 ϕ_v 作理論計算是十分复杂的. 可以根据下面的論証認識到这一点. 考虑一块宏观大小的金属,

它含有N个原子. 設E为把各个原子彼此分开所需要的总能量, 而ϵ_s是把一个原子从金属表面搬到无穷远处所需要的平均能量, 那末$\epsilon_s = E/N$; ϵ_s为升华能. 例如在銅中, $\epsilon_s = 3.52$电子伏. 現在让我們考慮晶体內部的一个原子; 令这个原子由于晶体中其它許多原子的存在而具有的势能为$-\epsilon_i$. 晶体的总离解能E于是便等于$N\epsilon_i/2$; 因子2的出現是因为任意两个原子之間的相互作用能只应計算一次,所以$\epsilon_i = 2\epsilon_s$, 也就是說,一个表面原子所受的束縛, 其強度平均說来只有一个內部原子所受束縛強度的一半. 也可以用如下的方式来表达ϵ_i的物理意义,即它代表当其它原子的位置及电荷分布都不改变时把一个原子从晶体內部搬到无穷远处所需要的能量. 产生一个空位所需要的能量, 也就是把一个原子从晶体內部搬到表面所需要的能量,可以写成如下形式:

$$\phi_v = \epsilon_i - \epsilon_r - \epsilon_s = \epsilon_s - \epsilon_r \qquad (3\text{-}15)$$

此处ϵ_r是在空位形成之后由于电子和原子重新排列所获得的能量. 杭廷湯和賽兹对銅計算了ϕ_v,并得到$\phi_v = 1.4$电子伏[9],这与阿佛豪塞把銅样品用12兆电子伏的氘照射后再作退火实驗而得到的实驗值1.39电子伏[9]十分吻合. 利用上面引用过的$\epsilon_s = 3.52$电子伏,从(3-15)可以得到$\epsilon_r = 1.7$电子伏. 注意,空位附近的原子和电子的重新排列对能量所作的一項貢献与ϕ_v本身属于同一数量級;若ϵ_r等于零,則ϕ_v便等于升华能.

联系到使空位达到热平衡需要有空位的移动这一事实, 我們可以指出,按照阿佛豪塞的估計[10], 在銅中每一个空位的跳跃激活能(在图3-5b中的ϵ_j)大約是0.68电子伏.

空位也可以成对产生,即是两个空位以互为近邻的形式出現. 按照巴特来特和丁斯的估計, 在銅里把一对空位分开所需要的能量是在0.23和0.59电子伏之間;实际的数值大概离低限要远一点

9) H. B. Huntington and F. Seitz, *Phys. Rev.*, **61**, 315 (1942); **76**, 1728 (1949); H. B. Huntington, *Phys. Rev.*, **61**, 325 (1942).

10) A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, **90**, 393 (1953).

而比較更靠近 0.59 电子伏[11]. 空位对在晶格中的迁移率比单个空位的迁移率大概要高得多,因为我們推測,晶格对空位对的排斥作用要小一些.在銅中存在着空位对,已經从用退火方法来消除冷加工和高能質点轰击所产生的晶格缺陷的研究中得到了实驗証明.結果指出,在相当低的温度下,退火作用进行的速度比用单个空位扩散所能解释的要大得多. 更大一些的空位集团也可能存在.

3-5. 金属中的罅隙扩散

建立固体中的原子扩散的最簡单的数学表述是以下面的假設为根据的: 原子的淨流动与其浓度的梯度成正比;即,

$$\boldsymbol{I} = -D \operatorname{grad} n \qquad (3\text{-}16)$$

此处 $\boldsymbol{I}$ 是以厘米$^{-2}$ · 秒$^{-1}$为单位的原子通量, n 是每立方厘米中的原子数, D 是扩散系数. 一般説来, D 本身也是浓度 n 的函数[12]. 表达式 (3-16) 称作斐克第一定律;負号表示流动是从高浓度区域流向低浓度区域. 利用連續性方程,我們得到斐克第二定律:

$$\partial n/\partial t = -\operatorname{div} \boldsymbol{I} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} n) = D\nabla^2 n \qquad (3\text{-}17)$$

上式中最后一个等式只在下列情況下才是正确的, 即 D 与空間坐标无关,而一般説来这意味着 D 也与 n 无关.

我們应該提到,可以用各种方法将(3-16)推广. 例如,仅仅在立方晶系或者各向同性的媒質中 D 才是一个标量; 一般説来 D 是一个张量. 翁薩格曾經討論过这个张量的各种性質(參看 1-12 节)[13]. 同时, 扩散过程的实际推动力并不是浓度梯度, 而是化学势梯度. 关于这些情况的討論以及别种类型的推广, 讀者可以參

11) J. H. Bartlett and G. J. Dienes, *Phys. Rev.*, **89**, 848 (1953). 更多的关于空位在金属及合金里的知识,可以參看 F. Seitz, *Acta Cryst.*, **3**, 335 (1950); C. Zener, *Acta Cryst.*, **3**, 346 (1950); J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **76**, 1403 (1949); R. Smoluchowski and H. Burgess, *Phys. Rev.*, **76**, 309 (1949); H. R. Paneth, *Phys. Rev.*, **80**, 708 (1950).

12) 參看,例如, D. E. Thomas and C. E. Birchenall, *J. Metals*, August 1952, p. 867.

13) L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **46**, 241 (1945).

考莱克累尔的綜述[14].

根据在不同温度下对扩散系数的测量,我們发現,用下列公式可以很好地描写D对温度的依賴关系:

$$D(T) = D_0 e^{-\epsilon/kT} \qquad (3\text{-}18)$$

此处D_0为一常数,ϵ是扩散激活能．丁斯对实驗数据所作的分析表明,D_0主要由量ϵ/T_m所决定,这里T_m是固体的熔点;事实上他得出結論說,D_0与$\exp(\epsilon/T_m)$[15]成比例．曾訥对这一比例关系提出了理論解释[16].

从原子的观点看来,固体中最簡单的一种扩散是**填隙原子**的扩散．其理由是,对于在这种情形中所涉及的实际的原子扩散机制已无容怀疑;大概是填隙原子从一个填隙位置跳跃到相邻的另一个填隙位置上．氢,氧,氮和碳在鉄或者其它金属中的扩散都是这种机制的例子．为了从原子观点来討論这种扩散,我們可以考虑一組互相平行而間距为λ的平面．假定扩散的粒子在沿垂直于这些平面的x方向有一浓度梯度．一个在填隙位置上的原子可沿正x方向(向前)或負x方向(向后)跳跃,或者它也可以沿垂直于x的方向跳跃．令p表某个給定的填隙原子每秒內作任何跳跃的几率．实际上,每次跳跃的几率与邻近的填隙位置空着的几率有关系,不过,我們将假定,邻近的填隙位置被占据的分数是$\ll 1$的,于是可以認为,p与填隙位置的浓度无关[17]．每秒向前跳跃的几率可以用fp来表示;更进一步,我們将假定,向前与向后两种跳跃的几率是相等的．于是扩散的問題就簡化成一个"无規行走"的問題.

令$n(x)$表示在时刻t在x处的平面上每平方厘米的扩散粒

14) A. D. le Claire, *Progress in Metal Physics*, Interscience, New York, Vol. 1(1949), Vol. 5 (1954).

15) G. J. Dienes, *J. Appl. Phys.*, **21**, 1189 (1950).

16) C. Zener, *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Wiley, p. 299. W. Shockley (ed.).

17) 这个假设与"宏观"理论中的假设是相等的：扩散系数与浓度无关.

子数目，我們有：

$$n(x+\lambda)=n(x)+(\partial n/\partial x)\lambda+\frac{1}{2}(\partial^2 n/\partial x^2)\lambda^2+\cdots$$
$$n(x-\lambda)=n(x)-(\partial n/\partial x)\lambda+\frac{1}{2}(\partial^2 n/\partial x^2)\lambda^2+\cdots \tag{3-19}$$

于是，当我們考虑在 $t+\delta t$ 时刻的情形时，此处 $\delta t \ll 1/p$，在 x 平面上的粒子的增加数 δn 就等于从 $(x-\lambda)$ 跳到 x 的粒子数加上从 $(x+\lambda)$ 跳到 x 的粒子数，再減去从 x 跳出去的粒子数．因为我們假定了 $\delta t \ll 1/p$，除了所引用的三个平面外，沒有必要考虑其它的平面，所以，

$$\delta n(x)=fp\delta t\,\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}\lambda^2 \text{ 或 } \frac{\partial n}{\partial t}=fp\lambda^2\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \tag{3-20}$$

我們看到，这个方程与"宏观"方程(3-17)是相同的，此时

$$D=fp\lambda^2 \tag{3-21}$$

因为 f 完全由晶格的几何結构所决定，又因为 λ 几乎与温度无关，所以扩散系数对温度的依賴关系必定来自跳跃几率 p．为了求得 p 对温度的依賴关系，我們所能建立的一个最簡单的模型是考虑一个粒子在一固定的、如图 3-6 所示形式的势能曲綫上运动．設势能的极小点 A 相当于原子所在的填隙位置，并設 B 相当于一个邻近的填隙位置．势垒 ϵ_i 的起因是，当粒子从一个填隙位置移动到另一个填隙位置时，它必須从构成主体晶格的原子之間挤过去．若假設势能为一拋物綫，那末这个原子就会象一个簡諧振子一样地振动．

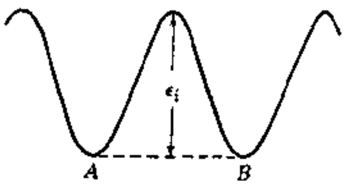


图 3-6．两个填隙位置之间的势垒．

可以把振动的频率 ν_i 当作是粒子每秒鈡企图穿过势垒的次数．但是，任何一次尝試只当粒子的能量 $\geqslant \epsilon_i$ 时才能成功．象在习題 3-6 里所証明的一样，一个粒子在能量 $\geqslant \epsilon_i$ 的态里所停留的时間分数直接由 $\exp(-\epsilon_i/kT)$ 所給定．所以我們得到，每秒內从

A 跳跃到 B 的几率是

$$p_i = \nu_i e^{-\epsilon_i/kT} \tag{3-22}$$

若比上面所作更为严格一点来考虑跳跃問題[18]，我們仍旧可以得到形式如(3-22)的公式，不过此时 ϵ_i 則为自由能 $\Delta F_i = \epsilon_i - T\Delta S_i$ 所代替，即是：

$$p_i = \nu_i e^{\Delta S_i/k} e^{-\epsilon_i/kT} \tag{3-23}$$

此处 ΔS_i 是粒子在 AB 之間的中点和粒子在 A 点这两个态之間的熵差．因为一个填隙原子可以跳到多于一个的邻近填隙位置上去，所以将 (3-23) 对所有的 p_i 求和即得到 p．于是从 (3-21) 及

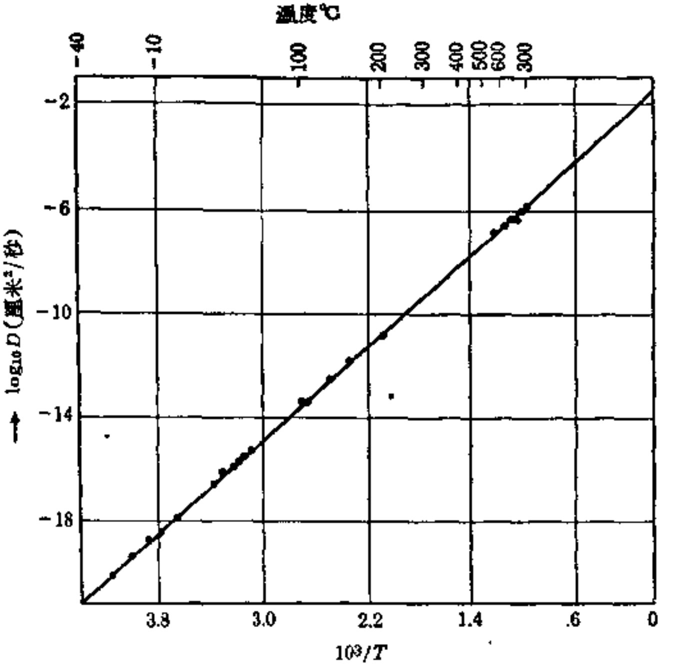


图 3-7． 在 α 铁中 (b.c.c.) 碳的扩散系数．[取自 C. Wert, *Phys. Rev.*, **79**, 601 (1950)]

18) 关于详细的情形，参看，C. Wert and C. Zener, *Phys. Rev.*, **76**, 1169 (1949); C. Wert, *Phys. Rev.*, **79**, 601 (1950).

(3-23)我們得到:

$$D = f\sum_i \nu_i e^{\Delta S_i/k} e^{-\epsilon_i/kT}\lambda_i^2 \qquad (3-24)$$

让我們把上面的結果应用到一个具体的情形．图 3-7 是維尔特[18]所得到的碳在 α 鉄 (b.c.c.) 里的扩散系数与温度的函数关系．注意,若

$$\epsilon = 0.874\ \text{电子伏} \quad \text{及} \quad D_0 = 0.020\ \text{厘米}^2\cdot\text{秒}^{-1} \qquad (3-25)$$

则满足于(3-18)的D值范围包括14个数量級．在图 3-8 里标明了一个 b.c.c. 晶格里的填隙位置,它們相当于小立方体的各面和各边的中心．我們可以看到，只有三分之二的这些位置，原子才能从其上向前跳或者向后跳;同时,在可以这样跳的位置上向前跳的相对几率只是 1/4．所以,在这种情形中 $f = \frac{2}{3}\times\frac{1}{4} = 1/6$．因为每一个填隙位置的 4 种可能的跳跃是等效的,所以把 $\lambda = a/2$ 代入(3-24),卽得:

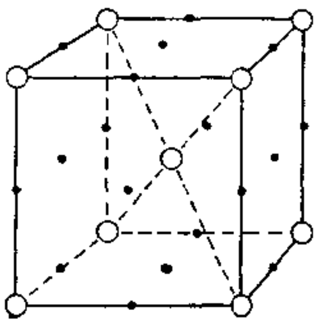


图 3-8．在 b.c.c. 晶格中的填隙位置 (点),这些位置是在立方体的面和边的中心处．

$$D = a^2p/24 = (a^2\nu/6)e^{\Delta S/k}e^{-\epsilon_i/kT} \qquad (3-26)$$

其中 a 是立方体的边长．比較 (3-18) 和 (3-26) 表明，对所考虑的这种填隙扩散而言,扩散激活能与原子的跳跃激活能是相同的．$\exp(\Delta S/k)$ 之値可以估計如下：在 α 鉄中，$a = 2.86$ Å；令 $\nu \approx k\theta/h$，此处 $\theta = 420°$K 是鉄的德拜温度，于是我們得到 $\nu \approx 10^{13}$ 秒$^{-1}$．根据已知值 $D_0 = 0.020$ 厘米^2/秒,我們便得 $\exp(\Delta S/k) \approx 7$．

在这里可以提到,曾訥曾經推导出下列的近似关系[19]:

$$\Delta S \approx \beta(\epsilon_i/T_m) \qquad (3-27)$$

此处 T_m 是熔点温度；ϵ_i 是上面引用过的激活能；β 是一个常数,

19) C. Zener, *J. Appl. Phys.*, **22**, 372 (1951).

对大多数金属而言，其值在 0.25 和 0.45 之間. 按照（3-26）和（3-27），D_0 与 (ϵ_i/T_m) 的关系应遵循指数函数的规律，这与丁斯[15]所得的經驗关系是吻合的. 同时，对 α 鉄，曾訥算出 $\beta = 0.43$，使得 $\exp(\Delta S/k) \approx 12$. 与之相較，上面对这个値的估計是 7.

3-6. 金属中的自扩散

若是在一块"正常"銅的表面上沉积着一薄层包含放射性同位素 Cu^{64} 的銅，人們观察到，放射性同位素会慢慢地滲入到样品的内部. 因为一种給定元素的各种同位素其电子結构是一样的，又因为主要是电子結构决定了扩散的速率，这种类型的扩散称之为自扩散. 上述实驗表明，銅原子在晶格中不断地互换位置. 换句話說，我們可以認为一給定的晶格位置被某一特定原子所占据的时間是有限的(有限寿命). 金属的自扩散系数按方程(3-18)以指数方式依賴于溫度. 例如，若令[20]

$$D_0 = 0.20 \text{ 厘米}^2/\text{秒}, \quad \epsilon = 2.05 \text{ 电子伏(Cu)},$$

我們发現，銅的自扩散系数便滿足(3-18). 类似的，得到鈉的自扩散系数[21]:

$$D_0 = 0.242 \text{ 厘米}^2/\text{秒}, \quad \epsilon = 0.454 \text{ 电子伏(Na)},$$

关于自扩散过程，人們提出了几种机制: (1) 空位机制，(2) 相邻原子的直接交换，(3)填隙原子的扩散. 对于一种具体情况而言，要求激活能最小的机制将占优势；所以在不同的金属中很可能出現不同的扩散机制.

在空位机制中，假定了自扩散主要决定于空位的扩散. 因此

20) A. Kuper, H. Letaw, L. Slifkin, E. Sonder, and C. T. Tomizuka, *Phys. Rev.*, **96**, 1224 (1954); 根据和 Silkin 博士的私人通讯，原文中的数值有错误；上面用的是改正后的数据.

21) N. H. Nachtrieb, E. Catalano, and J. A. Weil, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1185 (1952); 关于钠的自扩散系数与压力的关系，同时参看 *J. Chem. Phys.*, **20**, 1189 (1952).

也就假定了，只是当某一相邻位置是空着的时候，一个給定原子才能跳到那个位置上去．显然，在这种情形中，自扩散系数与晶格位置中空着的位置所占分数成比例，也与一个空位每秒間的跳跃几率成比例．按照（3–8），在达到了热平衡的金属中，一个給定位置空着的几率由

$$n/N = e^{\Delta S_v/k}e^{-\phi_v/kT}$$

所給定，此处 ΔS_v 指的是与产生一个空位相联系的热熵改变．一个空位跳到最近邻位置上去的几率是由一个形式如（3–23）的公式所給定的．于是在空位机制中可以把自扩散系数写成（比較（3–26））：

$$D = \gamma v a^2 e^{(\Delta S_v+\Delta S_j)/k}e^{-(\phi_v+\epsilon_j)/kT} \qquad (3\text{–}28)$$

此处下标 j 指的是跳跃；γ 是由晶格几何結构所决定的一个数学因子．注意，在此情形中，扩散的激活能是由跳跃激活能和空位形成能两者之和所給定的，即是，

$$\epsilon = \phi_v + \epsilon_j \qquad (3\text{–}29)$$

我們記得，阿佛豪塞[10]曾經証明，在銅中 $\phi_v = 1.39$ 电子伏，$\epsilon_j = 0.68$ 电子伏，两者之和为 2.07 电子伏．此值与前面提到过的实驗值 ϵ 吻合得很好．杭廷湯和賽茲[9]計算过在銅里两个相邻原子間直接交换的激活能（参看图 3–9），所得之値比实驗值大 4 倍．他們也証明过，把一个原子从表面搬到一个填隙位置所需要的能量差不多是13电子伏．所以在 Cu 里直接交换和填隙扩散两种机制似乎是很不可能的；在这种情形下起作用的显然是空位机制．納赫粹[21]等人相信鈉的自扩散也是由于空位机制．

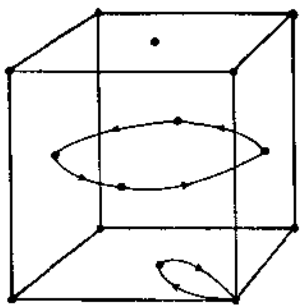


图 3–9．示意说明二环扩散机制．（两个原子之间的直接交换）和四环扩散机制

应該提到的是，除了上面所説的“二环”直接交换之外，还可能有

涉及多于二个原子的直接交換. 例如, 在图 3-9 里我們标明了曾訥[22] 曾經研究过的一种"四环"机制. 曾訥証明了,在銅里,与四环交換机制相联系的激活能只是两个近邻直接交換所需要的激活能的百分之四十. 根据他的分析他得出結論說,在 b.c.c. 的金属里,"环机制"可能在起作用,而在象銅这样的 f.c.c. 金属里則是空位机制占优势.

3-7. 金属中的化学扩散;基尔肯多耳效应

晶格中外来原子的扩散通常称为化学扩散或者杂質扩散. 在 3-5 节中已經討論过这种扩散的一个例子, 在那里我們假定杂質以从一个填隙位置到另一个填隙的方式移动. 現在我們将討論占据着正常晶格位置的杂質的扩散,即是,杂質只是取代了主体晶格里的某些原子. 为了討論这种类型的扩散, 把杂質浓度非常低和非常高的情形区分开来討論是較为方便的.

极低溶質浓度. 这是一种最簡单的情形,因为可以忽略杂質原子之間的相互作用;而且,也可以避免与高浓度相联系的晶格缺陷所引起的复杂性(參看下文). 为了示范說明在这种情况里会碰到的問題的类型,让我們考虑某种金属 A,已知其自扩散是由空位机制所支配. 假使有极小一部分 A 原子为 B 原子所代替, 让我們研究 B 原子在 A 晶格里的扩散系数 D_{BA}. 若 p_{Bv} 代表 B 原子有着一个晶格空位作为最近邻的几率, p_{Bj} 代表邻近空位的 B 原子每秒間跳入空位的几率, 于是 D_{BA} 将与乘积 $p_{Bv}p_{Bj}$ 成正比. 采用类似的符号, A 晶格的自扩散系数 D_{AA} 便与乘积 $p_{Av}p_{Aj}$ 成比例. 所以

$$D_{BA}/D_{AA} = (p_{Bv}/p_{Av})(p_{Bj}/p_{Aj}) \qquad (3\text{-}30)$$

値得指出的是,若空位在晶格中的分布是无规則的, 則 $p_{Bv} = p_{Av}$; 若 $p_{Bv} \neq p_{Av}$,显然空位将偏重于以 A 或 B 为近邻.

我們从实驗中发現,一般說来, 与 D_{BA} 和 D_{AA} 相联系的 D_0 値

22) C. Zener, *Acta Cryst.*, **3**, 346 (1950).

及激活能可以相差很大. 这說明 $p_{Av} \neq p_{Bv}$ 和(或) $p_{Ai} \neq p_{Bi}$. 近几年来,斯利夫金,托米祖卡等人[23] 对此作了很精确而有系統的研究. 他們除了测量了銀的自扩散之外, 并测量了 Cd, In, Sn, Sb, 在銀里的扩散,这些元素在周期表中紧跟在 Ag 的后面. 因为采用了同位素示踪的技术, 扩散杂质可以保持在很低的浓度 (10^{-4}—10^{-5}). 在下表里列出了各种 D_0 值及激活能.

	Ag	Cd	In	Sn	Pb
ϵ	45.50	41.70	40.63	39.30	38.32 千卡/克分子
D_0	0.724	0.454	0.416	0.255	0.179 厘米²/秒

值得指出的是,当比銀多出的价电子数从 1(Cd)增加到 4(Pb)时, ϵ 和 D_0 两者都按着一定的規律改变. 拉扎鲁斯[24]发展了一种低浓度杂質扩散的理論,在此理論中,杂质原子比主体原子所多出来的核电荷和多出来的价电子数起着主要的作用. 托米祖卡和斯利夫金用拉扎鲁斯的及曾訥[25] 的理論討論了上面所提到的結果.

高溶質浓度. 化学扩散数据的分析与解释, 对于高浓度杂質扩散的情形比起对于低浓度的情形来要复杂得多. 首先, 扩散系数本身就是浓度的函数,这就使分析困难多了; 在約斯特的书(前面已列举)里可以找到分析的方法及收集的数据. 而且,高浓度梯度会使晶格各种参量产生大梯度, 于是产生可以使扩散短路的缺陷. 人們怀疑, 在許多化学扩散的数据中恐怕都已牵涉到这一种非均匀扩散或者沿着晶粒間界的非均匀扩散. 关于这个题目的广

23) 关于 Sb 在 Ag 中的扩散,参看 E. Sonder, L. Slifkin and C. T. Tomizuka, *Phys. Rev.*, **93**, 970 (1954);关于 Cd, In, Sn 在 Ag 里的扩散,参看 C. T. Tomizuka and L. Slifkin, *Phys. Rev.*, **96**, 610 (1954);关于 Ag 的自扩散, 参看 L. Slifkin, D. Lazarus, and C. T. Tomizuka, *J. Appl. Phys.*, **23**, 1032 (1952); R. E. Hoffman et. al., *J. Appl. Phys.*, **22**, 634 (1951); E. S. Wadja, *Acta Metallurgica*, **2**, 184 (1954).

24) D. Lazarus, *Phys. Rev.*, **93**, 973 (1954).

25) C. Zener, *J. Appl. Phys.*, **22**, 372 (1951).

泛分析,讀者可以参看諾威克的文章[26].

基尔肯多耳效应. 基尔肯多耳发現了一种与鋅和銅在黃銅($CuZn$)里的扩散相联系的有趣的效应[27]. 他观察到相对于銅-黃銅扩散偶体的起始交界面有質量的流动, 說明鋅从黃銅里扩散出来的速度比銅向黃銅里扩散进去的速度要快. 斯米盖耳卡斯和基尔肯多耳的实驗更証实了这种观察[28]. 他們在 Cu-黃銅-Cu 系統的两个交界面上嵌进了不起化学作用的金属綫(标記). 他們发現,在扩散进行了若干时間以后,两組标記向相互靠攏的方向移动了. 标記的位移与时間的平方根成正比的事实強有力地表明, 标記的移动与扩散过程本身有关[29]. 此后,在另外一些系統里也观察到了基尔肯多耳效应,例如,达西伐和梅耳[30]就在 Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Ni, Cu-Au, Ag-Au里发現了这种效应.

假定标記相对于晶格位置系統是固定的, 并假定扩散是由空位机制所支配的,那末,在某給定方向上原子的質量流动就必須由在相反方向上的空位流动来补偿. 所以在銅-黃銅的系統里,从黃銅里凈流出来的原子流, 就必須为从銅流入黃銅的空位流动所平衡. 在肖克萊編輯的"近完美晶体中的缺陷"*一书里,有巴丁和黑賴因所写的关于基尔肯多耳效应理論的一篇出色的文章, 讀者可以参考. 在这种效应的原子理論里位错作为空位的源和谷起着很重要的作用(参看节 3-12).

3-8. 金属的弹性系数

为了将来作参考并且作为本章后面几节的一个导引, 我們可

26) A. S. Nowick, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1185 (1951).

27) E. O. Kirkendall, *Trans. AIME*, **147**, 104 (1942).

28) A. D. Smigelskas and E. O. Kirkendall, *Trans. AIME*, **171**, 130 (1947).

29) 在一种简单的"无規行走"扩散中,位移平方的平均值是由 $\langle x^2\rangle = 2Dt$ 给定的, 所以位移的均方根是与 $t^{1/2}$ 成比例的. 参看,例如, Jost, *Op. Cit.*, pp. 25 ff.

30) da Silva, *Atomic Flow in Diffusion Phenomena*, Thesis, Carnegie Institute of Technology, 1951.

* W. Shockley (ed.), *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Wiley, New York, 1952.

以扼要地复习一下晶体中弹性应力-应变关系的一些基本原理[31]. 让我們首先考虑一块各向同性的弹性媒质，它在沿任意选取的 x 方向上受有均匀的应力作用. 相对于与 x 方向垂直的某一固定平面而言，在未受应力作用时某一原子与此平面的距离为 x，在受应力作用以后距离为 x'. 应变 ϵ_x 是这样定义的:

$$\epsilon_x = (x' - x)/x \qquad (3\text{-}31)$$

因此 ϵ_x 是一无因次的量; 此量可正可負，这要看应力是属于张力型的还是压力型的. 对很小的应变値来說，胡克定律适用，即是，应变 ϵ_x 与 x 方向上的应力 σ_x（单位面积上的作用力）成比例:

$$\epsilon_x = \sigma_x/E \qquad (3\text{-}32)$$

比例因子 E 称为楊氏模量. 若 σ_x 代表张应力，則物質在垂直于 x 的方向上会縮小，因而

$$\epsilon_y = \epsilon_z = -\nu\epsilon_x = -\nu\sigma_x/E \qquad (3\text{-}33)$$

此处 ν 称为泊松比.

除开上述压力型和张力型的应变之外，还有如图 3-10 所示的切应变，用符号 γ 来表示. 考虑两个相距为 d 的平行平面，設沿与平面平行的某一方向两者相对移动了一个量 Δx; 于是可以定义切应变为:

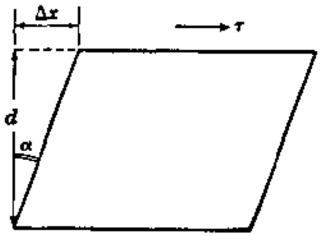


图 3-10. 切应力 τ 使上平面产生一平移 Δx，如图所示，切应变的定义为 $\gamma = \Delta x/d = \tan\alpha$.

$$\gamma = \Delta x/d = \tan\alpha \qquad (3\text{-}34)$$

当切应变較小时，γ 近似地等于角度 α. 切应变是由一切应力 τ 所产生的，后者是每平方厘米上的力. 当切应变小时，可以应用胡克定律，于是

$$\gamma = \tau/G \qquad (3\text{-}35)$$

31) 关于一种详细的处理，参看，A. E. H. Love, *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*, Dover, New York, 1944; 或 S. Timoshenko, *Theory of Elasticity*, McGraw-Hill, New York, 1934.

此处 G 是弹性切变模量．对于各向同性的物体，我們可以証明，E，ν，和 G 三量满足关系式

$$G = E/2(\nu + 1) \tag{3-36}$$

所以各向同性的物体以两个独立的弹性常数来表示其特征．但是晶体却要求有多于两个的弹性常数，对称性愈低则需要的常数愈多．例如，立方晶系（b.c.c.，f.c.c.）需要 3 个弹性常数，六角晶系需要 5 个，沒有对称元的物质则需要 21 个常数．

在討論晶体中的应力-应变关系时，从考虑作用在小立方体 $dx\ dy\ dy$（晶体的一部分）上的作用力开始是較为便利的．周围物质对此小立方体的作用力，可以用立方体的六个面中每个面上的三个分力来代表．不过，当小立方体处于平衡状态时，作用在两个相对面上的力必然是大小相等而符号相反的．所以可以用九对力偶来描写小立方体的应力条件． 在图 3-11 中画出了这样的三对力偶，卽是其力与 x 軸平行的那些力偶．其中的一对力偶相当于压力或张力 σ_{xx}（每平方厘米上的力）；另外的两对为切应力偶 τ_{xz}

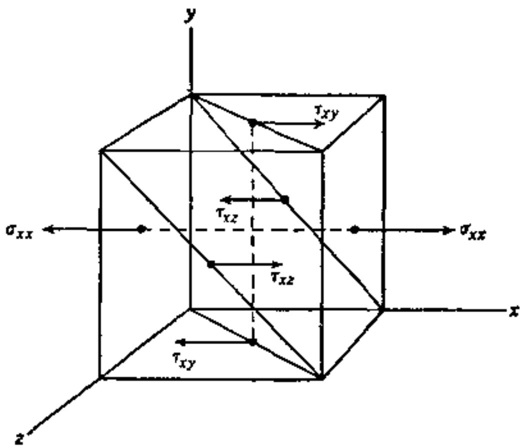


图 3-11． 说明沿 x 方向的三对力偶；σ_{xx} 为张应力，τ_{xy} 和 τ_{xz} 为切应力；τ_{xy} 代表在一个垂直于 y 轴的平面中沿 x 轴的作用力，等等．有类似的力沿 y 和 z 方向作用．

和 τ_{xy}，它們傾向于使小立方体分别繞 y 軸和 z 軸轉动．把这种推理推广到平行于 y 軸和 z 軸的力偶，我們便得到应力张量：

$$\begin{matrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz}. \end{matrix}$$

但是，若小立方体并未轉动，讀者可以很容易地相信，应力张量必須是对称的，即是 $\tau_{yx}=\tau_{xy}$ 等等．所以可以用六个独立的应力来描述应力条件，即：

$$\sigma_{xx},\ \sigma_{yy},\ \sigma_{zz},\ \tau_{yz},\ \tau_{zx},\ \tau_{xy} \tag{3-37}$$

由于应力作用的結果，晶体产生了应变，这就是說，在沒有应变的晶体中占据在 x, y, z 处的原子，在有了应变的晶体中将会处在 x', y', z' 的位置．若应变是均匀的，位移与 x, y, z 成比例，于是类似于(3-31)我們便得到更为一般的表达式：

$$\begin{aligned} x'-x &= \epsilon_{xx}x+\gamma_{xy}y+\gamma_{xz}z \\ y'-y &= \gamma_{yx}x+\epsilon_{yy}y+\gamma_{yz}z \\ z'-z &= \gamma_{zx}x+\gamma_{zy}y+\epsilon_{zz}z \end{aligned} \tag{3-38}$$

此处各 ϵ 和各 γ 分别代表正常的应变和切应变．若小立方体沒有轉动，应变张量也应該是对称的，于是可以用六个应变分量来描述小立方体的应变条件，即：

$$\epsilon_{xx},\ \epsilon_{yy},\ \epsilon_{zz},\ \gamma_{yz},\ \gamma_{zx},\ \gamma_{xy} \tag{3-39}$$

若胡克定律得到滿足，(3-39) 和 (3-37)所代表的各应变分量和各应力分量就是綫性相关的．例如，类似于(3-32)我們得到：

$$\sigma_{xx}=c_{11}\epsilon_{xx}+c_{12}\epsilon_{yy}+c_{13}\epsilon_{zz}+c_{14}\gamma_{yz}+c_{15}\gamma_{zx}+c_{16}\gamma_{xy}. \tag{3-40}$$

类似这样的方程有六个，所以有 36 个弹性模量或者弹性倔強常数 c_{ij}[32]．(3-40)型的式子的反演关系式則用应力来表出应变；例如，

$$\epsilon_{xx}=s_{11}\sigma_{xx}+s_{12}\sigma_{yy}+s_{13}\sigma_{zz}+s_{14}\tau_{yz}+s_{15}\tau_{zx}+s_{16}\tau_{xy}. \tag{3-41}$$

这样的六个方程定出 36 个常数 s_{ij}，称作弹性常数．可以証明，矩

32）也有用别种名词来称呼这些量的．

陣 c_{ij} 和 s_{ij} 是对称的，所以沒有对称元的物质具有 21 个独立的弹性常数或弹性模量. 由于晶体的对称性，这些常数中的某几个可以等于零. 对于立方晶系而言，如在上面已經提到过的一样，具有三个独立的弹性模量，通常选用 c_{11}，c_{12}，和 c_{44}. 在表 3-2 中列举了立方系金属的一些代表性的数値. 弹性的原子理論是以原子之間的作用力为基础的，关于这个題目的討論，讀者可以参考本章末所列举的书籍.

表 3-2. 一些立方系金属的弹性模量(单位为 10^{12} 达因/厘米^2)

金 属	结 构	c_{11}	c_{12}	c_{44}
Al	f.c.c.	1.08	0.62	0.28
Cu	f.c.c.	1.70	1.23	0.75
Pb	f.c.c.	0.48	0.41	0.14
K	b.c.c.	0.046	0.037	0.026
Fe	b.c.c.	2.37	1.41	1.16

3-9. 金属的范性形变

当一个晶体在外加应力的作用下产生了弹性形变后，若去掉应力晶体便回复到原来的状态. 不过，若外加应力足够大时，在除去应力之后仍旧会有一部分形变保存下来——晶体产生了范性形变. 在下面我們将看到，晶体范性流变的原子解释要求引入一种新型的缺陷，即位錯. 我們将用本章的其余各节来討論这种缺陷的最主要的性质；在这里討論这个問題的方式，与本章后面列举的柯垂耳著“晶体中的位錯与范性流变”* 一书中所作的解释甚为接近. 首先，我們将把有关单晶体的范性形变的一些关鍵性实驗总結一下.

在許多晶体中，范性流变是由于晶体的一部分相对于另一部分滑动的結果. 在图 3-12 中示意地說明了这样的过程如何导至

* 葛庭燧译，科学出版社，1960. ——译者

晶体在张力作用下增加長度．滑动的过程称为滑移；滑移发生的平面和方向分别定义了滑移面和滑移方向．显然，这种机制使晶体外表面变形而形成所謂的滑移带，如图 3-12 所示． 与一个滑移带相联系的滑移量可达几千个埃．根据上面已講到过的这些事实，人們已可得出一个重要的結論：范性形变是不均匀的，意思是說，实際上只有小部分原子，

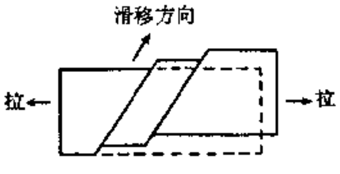


图 3-12． 説明由张力型应力所产生的滑移过程．虚线代表物质原来的截面；注意由于滑移所产生的長度增加．

即是只有在滑移面两边形成原子层的那些原子参加了滑移过程．但是，弹性形变却使晶体里所有的原子都受到影响．范性形变与弹性形变之間的这种差别表明，范性形变的原子解释必須根据与解释弹性形变所用的完全不同的模型．事实上，利用在完美晶体中作用的原子之間的相互作用力可以对固体的弹性性質获得很好的了解．但是，对于范性形变則不可能根据完美晶体作出适当的解释，也就是說，不能把一般的弹性理論簡单地推广到大应力和大应变的情形．我們將在下面証明，若范性形变是在理想周期性的晶体里发生，則所需要的切应力將很大，比实際观察到的在范性形变时的切应力要大得多．

除了有非均匀性的特征以外，范性形变也是各向异性的．滑移通常偏重于在原子密度較高的平面上发生，例如，沿 f.c.c. 晶格中的{111}平面．同时，滑移的方向通常与单位長度中原子数較多的方向重合．

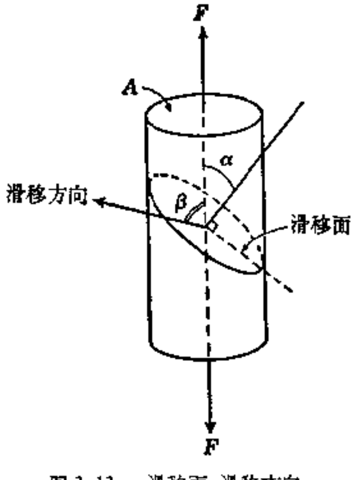


图 3-13． 滑移面，滑移方向和张应力 F 的几何关系．

現在我們要提到从实驗得到

的另一个重要結果，即是，存在着一个分解了的切应力临界值 τ_c。在图 3-13 中，考虑一个截面为 A 的圆柱晶体，它受到张应力 F 的作用．設活动的滑移面的法綫与 F 成 α 角，并且滑移方向与 F 成 β 角．在滑移面上沿着滑移方向每单位面积上的作用力，也就是分解了的切应力分量，便由下式給出：

$$\tau = (F/A)\cos\alpha\cos\beta \tag{3-42}$$

因为滑移面的面积是 $A/\cos\alpha$．与此类似，垂直于滑移面每单位面积上的张应力是

$$\sigma = (F/A)\cos^2\alpha \tag{3-43}$$

現在，設想对給定的 α 和 β 值，F 从零慢慢增大．即令是在应力还比較小时，也会出現一定量的范性流变，但其流变速率較小，人們称之为蠕变．不过我們发現，当分解了的切应力 τ 达到了一个临界值 τ_c 时，流变速率会急剧增加．同时，实驗結果表明，垂直于滑移面的张力对于滑移的机制影响很小，或者沒有影响．对于純晶体而言，切应力的临界值在 10^6—10^7 达因/厘米^2 的范围內．一般說来，τ_c 随着温度的增加而減小．同时，合金化或者冷加工会使 τ_c 增加．

3-10. 滑移的解释；位錯

滑移理論必須解释的中心事实之一是，在数量級为 10^6—10^7 达因/厘米^2 的切应力的作用下，某些原子平面就开始彼此相对滑动．我們首先将証明，根据完美晶体算出的切应力的理論临界值比实驗中对純晶体观察到的临界值要大得多．为此目的，我們借用弗伦克耳[33]所提出的一个簡化了的模型．参照图 3-14a，考虑通过間距为 d 的两相邻原子平面的一个截面．整圈代表沒有外力时原子的平衡位置． 現在設想加上一个切应力 τ，并且假定其結果为，上一平面上的所有原子相对于原来的位置移动了一个距离 x。

33) J. Frenkel, Z. *Physik*, **37**, 572 (1926).

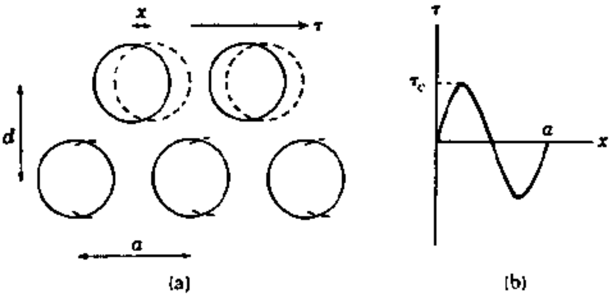


图 3-14.　在切应力 τ 的作用下，在(a)中上平面里的原子移动了一个距离 x (虚线圆)．按照弗伦克耳，τ 的周期性如(b)所示．

把变量和倚变量互换，我們也可以說，对于每一个位移 x 需要有一个切应力 $\tau(x)$．現在我們把 τ 作为 x 的函数来作图．首先我們注意到，由于系統的周期特性，在 $x=0$，$a/2$，a 等处 τ 将等于零，此处 a 是截面上相邻原子之間的間距(参看图 3-14b)．把問題过分簡化一点，仿效弗伦克耳我們将假設，这个周期函数由

$$\tau(x)=\tau_c \sin(2\pi x/a) \tag{3-44}$$

所給定．显然，其中的"振幅" τ_c 就是这个模型里的临界切应力，我們想要估算的正是这个量．只要認識到，当 $x \ll a$ 时，通常的弹性理論应該适用，就可以进行这种估計．在这种情形下，

$$\tau(x) \approx (2\pi x/a)\tau_c, \text{ 若 } x \ll a$$

另一方面，按照式(3-34)和(3-35)，弹性应变由下式給出：

$$\gamma = x/d = \tau/G \tag{3-45}$$

此处 G 为切变模量．从上面这两个式子可以得到，在这个模型中，

$$\tau_c \approx (G/2\pi)(a/d) \approx G/2\pi \tag{3-46}$$

此处因为 $a \approx d$，故最后的一个近似是合理的．因为 $G \approx 10^{11}$ 达因/厘米^2(参看表 3-2 內的 c_{44})，在这个模型中，我們得到切应力的理論值 $\tau_c \approx 10^{10}$ 达因/厘米^2，这比观测到的值大了好几个数量級．虽然我們必須承認弗伦克耳的模型不无可以非議之处，但更为精細的計算証实了如下的結論：利用原子平面按以上所假設的方式

彼此相对滑动的模型，是不可能使理論与实验吻合的（参看习题 3-12). 在图 3-14 中，我們假定了在上平面中的各个原子是相对于下平面同时移动的；这个假設与晶格是完美的假設是密切相关的，也就是在这里我們碰到了困难的根源．

在企图免除这种困难的尝試中，让我們假定晶体中包含着这样一种性質的缺陷，使得支配滑移过程的并不是同一平面上的各原子相对于另一平面的同时移动，而是这些原子的相継移动．在更进一步詳細叙述这个模型之前，讀者回忆一下毛虫运动的情况可能是有用的，在毛虫向前运动时，它的身体是一节一节地向前移动，而不是各节同时向前移动．以位錯模型为基础的滑移进行的原子模型是与毛虫的运动类似的．

利用图 3-15a 中的晶体，可以引入滑移的位錯模型；設 PQR 为一滑移面，在图 3-15b 中重新画出了这个平面．在滑移面上考虑任意一条閉合曲綫 ABC，在图 3-15b 中将此曲綫以內的区域加了斜綫．假使在加斜綫的面积上位于晶体的上一半的材料以这种或那种方式相对于晶体的下一半移动了一个量 $\boldsymbol{b}$，同时，在晶体上半部在 ABC 面积以外的材料保持不动，这样我們便获得一种情况，即只是晶体上半部中的一部分相对于晶体的下半部作了移动．ABC 的面积对整个滑移面面积之比 f 称作在此面上产生的滑移分数．所以，若是可以用这种或那种方法使 ABC 的面积增大，f 也就增大了，并且当 $f=1$ 时，晶体的整个上半部便相对于其下半部移动了一个量 $\boldsymbol{b}$．若 $f<1$，则上半部相对于下半部的平均位移就是 $f\boldsymbol{b}$．

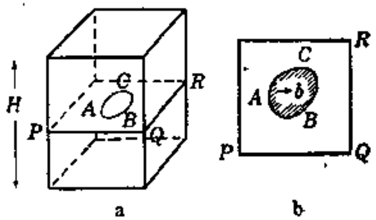


图 3-15．在滑移平面 PQR 上的位错线环 ABC 的示意图．只是在打了斜线的面积上产生了滑移．

上面所引入的曲綫 ABC 在滑移面中标出了滑移了的材料与沒有滑移的材料之間的边界，这条曲綫称之为位錯曲綫．决定滑

移大小和方向的矢量 $\boldsymbol{b}$ 称之为柏格斯矢量[34]. 因为原子总是寻找能量最小的位置，显然 $\boldsymbol{b}$ 必定連接着原子的两个平衡位置，也就是說，可能的矢量 $\boldsymbol{b}$ 为晶体結构所决定. 当位移等于一个晶格間距时，我們称这个位錯具有单位強度. 从計算与位錯相联系的应变能量，弗兰克已經証明，大于单位強度的位錯一般講来是不穩定的，它們分解成許多单位強度的位錯[35].

以上我們只是給位錯下了个定义. 为了明白如何利用这种模型来解释对范性流动所作的一些观察，就必然会提出各种問題；例如：

(1) 假定如图 3-15 中 PQR 的一个滑移平面包含着例如已标明了的那样一个位錯，人們应該能够証明，在适当方向上施加切应力，位錯就会在这种影响下傾向于长大；在这种情况下，滑移了的区域会增大而滑移繼續进行. 而且，計算出来的临界切应力应該与观察值定量地吻合.

(2) 上面已經看到，在一个滑移面內的滑移可以相应于数量級为 1000 埃的移动，而另一方面，只要如图 3-15 里 ABC 曲綫所代表的一个位錯一旦扫过了全部滑移面时，則所产生的滑移只不过是 $b\approx 2$ 埃，而且位錯也消逝了. 所以必須能对参加滑移过程的大量的位錯以及对这些位錯的来源作出解释.

(3) 除开范性流动以外，是不是有其他的一些物理性質，至少在測量得出来的程度上也决定于位錯的存在，从而可以获得有关位錯的一些独立的知識?

这些問題中的某几个将在下面加以討論；自然，我們还可以提出更多的問題.

3-11. 在均匀切应力作用下的位錯运动；位錯密度

参照图 3-15，假設沿柏格斯矢量的方向对晶体施加一均匀的

34) J. M. Bargers, *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.*, **42**, 293, 378 (1939).
35) F. C. Frank, *Physica*, **15**, 131 (1949).

切应力 τ. 莫特和納巴罗証明, 这会在位錯曲綫上产生一个力,使已經滑移了的面积傾向于增大[36]. 註我們考慮位錯曲綫上的一小段 ds, 并設想这一小段在垂直于 ds 的方向上向外移动了一个量 dl (参看图 3-15b). 被这一小段所扫过的面积便是 $ds\,dl$. 按照前节所述, 这就相当于晶体的上半部相对于晶体的下半部有一个平均的位移 $ds\,dl\,b/A$, 此处 A 是滑移面的面积. 切应力所作的功等于总切应力 τA 乘以平均切变位移,即是等于 $\tau b\,ds\,dl = dW$. 这相当于沿法綫方向上对 ds 施加一个作用力 $-dW/dl$. 所以每单位长度上的作用力便等于:

$$F = \tau b. \tag{3-47}$$

因此,沿着位錯曲綫各处每单位长度上,外加切应力都产生了一个与此綫段垂直并等于 τb 的作用力. 若这个力大到可以使位錯曲綫沿着 F 的方向运动, 在图 3-15 中的已經滑移了的面积就会增大,于是在切应力的影响下便会出現滑移.

根据非常一般的原則我們可以証明, 在位錯模型中滑移所需要的临界切应力应該是非常小的. 为了看出此点, 註我們略为仔細一些考慮位錯曲綫附近的区域. 由于原子間作用力的性質, 滑移了的与沒有滑移的部分之間的分界綫不是截然分明的, 而是相当模糊的, 伸展到若干个原子間距的范围. 在图 3-15 中,靠近位錯曲綫并在曲綫內部的原子差不多已經完成了滑移的过程, 而靠近曲綫在曲綫外部的原子才刚刚开始滑移. 由于原子势能的周期性, 那些靠近位錯曲綫而又在曲綫外部的原子会傾向于把曲綫向里推,因为这会註它們回到起始的平衡位置上去. 另一方面,靠近位錯曲綫而又在曲綫內部的原子則会把曲綫向外推, 因为这会使它們可能达到在完成滑移后的新平衡位置. 在远离位錯曲綫的地方,不論在曲綫的那一边, 原子都占据着正常的晶格位置, 未受到位錯曲綫的影响. 于是,在一級近似下,在位錯曲綫上的作用力刚

36) N. F. Mott and F. R. N. Nabarro, "Report on Strength of Solids," *Phys. Soc.* (*London*), 1948, p. 1.

好平衡，并且只要有非常小的切应力，位錯就应該开始移动。因此，看来好象这个模型在解释所观察到的比較低的临界切应力时是过于太好了些，不过，若进行到第二級近似，我們发現，用这个模型計算出来的临界切应力不是零，而是事实上与观察値属于同一个数量級[37]。

位錯密度. 前面已經講过，每一个位錯綫扫过一个滑移面时只能产生数量級为几个埃的位移，所以任何一个可察觉的范性形变必定是許多个位錯扫过許多个滑移面的結果。很明显，范性流变的速率将由位錯曲綫扫过滑移面的速率来决定，也就是說，可以預料，范性流变的速率会比例于所有活动着的位錯綫的总长度以及这些位錯綫的各小段移动的平均速率。于是引入了“位錯密度”的概念，$\rho = S/V$，此处 S 是位錯綫的总长度，V 是晶体的体积。注意，ρ 的量綱是（长度）$^{-2}$。更具体一点，人們可以根据如下的推理得到这个概念：考虑如图 3-15 中的 ABC 的位錯綫上的一小段 ds。令 v 表示 ds 在滑移平面內沿垂直于 ds 方向的运动速度，若 H 为晶体的高度，A 为滑移面的面积，那末由于小段 ds 的运动所引起的每秒間应变的增加应該等于：

$$d\gamma/dt = v\,ds\,b/AH \tag{3-48}$$

考虑到与图 3-15 中 PQR 平面平行的所有平面上的位錯曲綫所产生的流变速率，我們必須把表达式(3-48)用适当的方法加起来，也就是必須把 ds 換成所有位錯曲綫的总长度 S，并把 v 換成一种平均速度 $\langle v\rangle$，于是

$$d\gamma/dt = \langle v\rangle Sb/V = \rho b\langle v\rangle \tag{3-49}$$

此处 ρ 是位錯密度。测量位錯密度的方法将在 3-15 节中談到。

3-12. 刃型位錯及螺型位錯

如图 3-15 中的位錯綫环 ABC 的任一小段，可以認为是由两

37) 參看科垂耳：晶体中的位错与范性流变，科学出版社，1960。

种基本类型的位錯，即刃型位錯与螺型位錯組戍的．一个純粹的泰勒-奥罗万刃型位錯是这样定义的，即位錯的伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 到处都与位錯綫垂直[38]．若柏格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 到处都与位錯綫平行时，則定义它为螺型位錯或柏格斯位錯．所以，在图 3-15b 里，竖直的小段应属于刃型的位錯，水平小段則是螺型位錯，其余部分則是刃型的与螺型的混合位錯．我們現在就来考虑这些基本位錯的物理結构．

刃型位錯．在最簡单的刃型位錯里位錯綫是一条直綫．可以參考图 3-16a 利用一个滑移过程来描繪它的形成．若沿 $ABEF$ 面积把一块材料切开，使得 $ABEF$ 面的上下两部分分开．然后把上半部向一旁推移，使得原来与 AB 綫重合的 $A'B'$ 綫移动一个如所示的量 $\boldsymbol{b}$．假使在这样的位置把两半又重新粘合起来，我們便造成了一个刃型位錯．此块物質的上半部显然将受有压力的作用，而下半部則受有张力的作用．在割切粘合手續之前画在正前面 BCD 上的一个方綫条网絡，在切割粘合手續之后看起来将象图

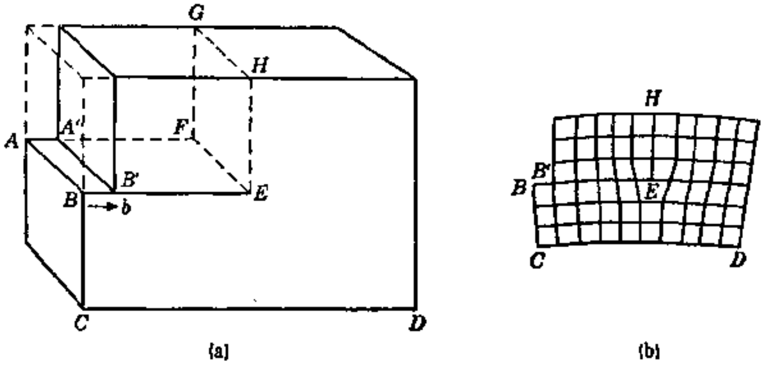


图 3-16．在(a)中 EF 代表一条刃型位错线；(b)给出应变图纹．[取自 A. H. Cottrell, *Dislocations and Plastic flow in Crystals*, Oxford, New York, 1953, p. 22]

38) G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, **A145**, 362 (1934); E. Orowan, *Z. Physik*, **89**, 605, 614, 634 (1934).

3–16b 里所示的那样. 这种应变图紋立即提示了另一种产生刃型位錯的办法. 若使图 3–16b 里的綫条网絡的交点代表垂直于紙面的一行原子,便可用下面的方法来获得刃型位錯: 沿 $EFGH$ 面把一块材料割开, 并把原来在 AB 之上的半个原子平面插到切口里面去. 这样就产生了对应于图 3–16b 中 HE 所代表的"多余"的半个原子平面,这就是一种典型的刃型位錯. 注意, 若使半平面 HE 向右移动, 滑移便会前进; 当 HE 最后达到这块材料的最右面时, 这块体材料的上半部便滑移了一个量 $\boldsymbol{b}$. 图 3–17 示意說明了由于刃型位錯运动所产生的滑移过程. 若多余的半平面是在滑移面的上面则称为正刃型位錯, 若多余半平面是在滑移面的下面则为負刃型位錯. 我們让讀者自己去証明,如图 3–17 中所表示的由正刃型位錯向右移动所产生的滑移过程, 也可以由相同強度的負刃型位錯向左移动产生.

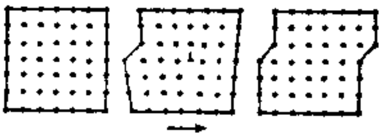


图 3–17. 正刃型位錯向右运动导致滑移.[取自 Taylor]

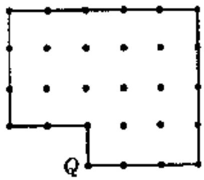


图 3–18. 多余的半个原子平面在 Q 处产生局割.

刃型位錯的定义并不一定意味着位錯綫为一条直綫. 事实上任何一条曲綫都可以, 只要它与伯格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 是垂直的. 若在一块材料中插入一个具有不規則的边界的半平面, 我們卽可得到一个所謂的不規則刃型位錯. 因此如图 3–18 所示, 刃型位錯可以包含着"局割"*. 若一个原子, 例如 Q, 扩散进入到晶格內部, 那末在这个多余的上半平面消失的同时, 就会有塡隙原子产生或者有晶格空位消失. 类似地, 若是一个占据正常晶格位置的原子搬到了正

* 原文为 Jog.——译者

好在Q左边的位置上，那末这个多余的半平面就会增长，而在晶格本身的內部就会有一个空位产生或者一个填隙原子消失。所以刃型位錯可以起到作为填隙原子和晶格空位的泉或谷的作用[39]。讀者会認識到，这些性質是与表征着刃型位錯的多余的半个平面直接有关的。填隙原子或晶格空位也可以作为正刃型位錯与負刃型位錯复合的一种副产品而产生。例如，考虑一个正刃型位錯的滑移面平行于一个負刃型位錯的滑移面的情形，前者在后者之上两个原子間距处。所以，当这样的位錯相遇时，我們便得到如图 3-19 所示的情形，此时，在两者复合以后留下了一行空位；类似地，当两个多余的半平面交迭时，便会有一行或多行的填隙原子。

在一个刃型位錯里，由于存在着多余的原子半平面，便使刃型位錯的运动主要限制在滑移面內。其理由是，若要垂直于滑移面作任何运动，就必須要求增长或減短多余的半平面。所以刃型位錯的容易运动方向是在滑移面內，因为在这种情形中，多余半平面內的原子数是恆定不变的。任何垂直于滑移面的刃型位錯的运动，称作非守恆的运动，因为这会牽涉到或者丟掉或者接受"多余"的原子。自然，我們并不完全排斥非守恆的运动，但是能否有这种运动出现要看原子扩散的速率是否快到能够維持这种运动。

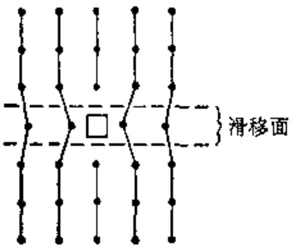


图 3-19. 图示在一个正刃型位错和一个负刃型位错复合时形成的一行空位（由方块代表）；位错线垂直于纸平面。

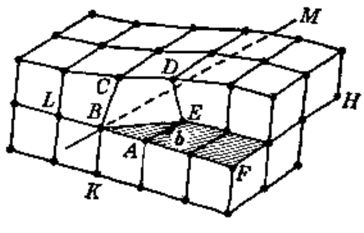


图 3-20. 在简单立方晶格中一个螺型位错的示意图；位错线 BM 与柏格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 平行。

39) 参看，例如，F. Seitz, *Advances in Physics*, **1**, 43 (1952).

螺型位錯. 在图 3-20 里,我們对一个穿透簡单立方晶格表面的螺型位錯画出了其附近的原子組态. 可以如下获得这种組态:如标明了的一样,沿面积 $BFHM$ 把一块材料割开,然后将上半部沿柏格斯矢量 $\boldsymbol{b}$ 的方向向后推移. 位錯綫 BM 与 $\boldsymbol{b}$ 平行. 注意,与刃型位錯綫不同,螺型位錯里的位錯綫必然是一条直綫. 当我們围繞位錯綫沿着一个迴路例如 $AKLCDE$ 走时,每走完一圈我們就会在 BM 方向前进了等于 b 的一个量,故有"螺型"位錯的名称. 在螺型位錯里并不牽涉到多余半平面的問題,于是在这种情形中談不到非守恆运动. 所以螺型位錯的运动所受的限制比刃型位錯所受的限制要少,事实上它可以沿着以柏格斯矢量为軸的任何圓柱面运动. 如图 3-20 所示,若位錯綫向左移动,滑移便产生了;所以象刃型位錯一样,螺型位錯可以产生范性流动.

可以在这里提一下螺型位錯的一个与从各种蒸汽或溶液中生长晶体有关的、有趣的特征[40]. 在这些情形中,晶体的生长是由于过飽和以及在生长着的晶体表面上条件很适宜的結果. 若要原子在晶体表面沉淀并稳固地被束縛住,表面必須包含着阶梯,因为一个原子在这些阶梯的角落处可以被两个或多个原子束縛住. 假若一个不包含位錯的晶体在其表面具有这种阶梯,則这些阶梯会慢慢地被填滿,最后晶体表面变成平滑,不再适宜于晶体的継續生长. 可是,若晶体具有螺型位錯,如图 3-20,則連續生长就成为可能,因为当新原子在阶梯上沉淀时,阶梯只是轉动而永不消失. 实驗証据强有力地支持了这种看法.

3-13. 在位錯周围的应力場

位錯的許多特性,是由位錯在其周围的材料中产生的应力場所决定的. 在計算应力場时通常根据的假定是:媒质是各向同性

40) W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, *Nature*, **163**, 398 (1949); 关于晶体生长,同时参看 *Discussions Faraday Soc.*, **5** (1949); L. J. Griffin, *Phil. Mag.*, **41**, 196 (1950).

的，并以切变模量G和泊松比ν为特征．我們不預备在此作詳細的計算，仅仅介紹一些关于刃型位錯及螺型位錯的結果[41]．在图3-21中考虑一块圓柱形材料的截面，取圓柱体的軸作为直角座标的z軸．如图所示，假設沿$y=0$的平面从圆柱的軸到表面作一切口．我們現在註切口上面的材料向左滑动一个量$\boldsymbol{b}$，形成如虛綫所示的形状．于是我們便造成了一个沿z軸的正刃型位錯，其柏格斯矢量沿x軸，其滑移面为$y=0$的平面．利用极坐标r和θ我們可以証明，位錯的应力場由下列的张应力和切应力所給出：

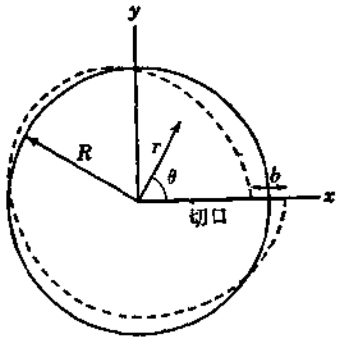


图 3-21． 在一块圆柱形材料中，沿z軸的一个刃型位错．

$$\sigma_{rr}=\sigma_{\theta\theta}=-\frac{Gb}{2\pi r(1-\nu)}\sin\theta \tag{3-50}$$

$$\tau_{r\theta}=\tau_{\theta r}=\frac{Gb}{2\pi r(1-\nu)}\cos\theta \tag{3-51}$$

此处正値σ表示张力，負値σ表示压力；σ_{rr}是沿径向的张力或压力，而$\sigma_{\theta\theta}$是在垂直于r的平面內作用的压力或张力．切应力$\tau_{r\theta}$沿径向作用．我們观察到，应力与$1/r$成比例．在滑移面以上的区域σ_{rr}为負，相当于一个压力，与以前的定性討論是吻合的；在滑移面以下，σ_{rr}相当于一个张应力．必須着重指出的是，在$r=0$时，应力变成无穷大，所以必須除掉围繞位錯以r_0为半径的一个小圓柱形区域．在实际晶体里，不会产生这种困难，因为材料是由許多原子組成的；另一方面，在紧临一个眞实位錯的地方，应力

41) 关于詳细的情形及参考文献，参看，A. H. 科垂耳，晶体中的位错和范性流变，科学出版社，1960；W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, 1953.

也必定很大，在此区域內胡克定律大概已不适用．例如，在 $r = b$ 时，应变为 $\frac{1}{2}\pi(1-\nu) \approx 25\%$ 的数量級．

以这些結果为基础，討我們現在来估計一下每单位长度的刃型位錯的形成能．切割面內的最終切应力由（3-51）給出，其中 $\theta = 0$．若一切割沿 z 軸具有一单位长度，那末形成位錯所需要的能量显然等于应力与应变乘积之半在切割面上的积分，即是等于

$$\frac{1}{2}\int_{r_0}^{R}\frac{Gb^2}{2\pi r(1-\nu)}dr = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)}\log(R/r_0) \qquad (3\text{-}52)$$

此处 R 是此块材料的半径．注意，当 R 变成无穷大时形成能也就变成无穷大．作为一种估計，討我們取 $R = 1$ 厘米，$r_0 = 10^{-7}$ 厘米，$G = 5 \times 10^{11}$ 达因/厘米^2，$b = 2.5 \times 10^{-8}$ 厘米，和 $\nu = 1/3$．我們于是得到能量为 6×10^{-4} 尔格·厘米$^{-1}$，这相当于沿着位錯綫上的每个原子近似地具有 10 电子伏的能量．

刃型位錯的組态熵的确是非常小的，根据习题 3-14，对于以上所假設的尺寸，沿位錯綫上每个原子的組态熵对自由能的一項貢献只是 $10^{-6}kT$ 的数量級．这个結果，連同上面对形成能的估計，使我們得到一个很重要的結論：与晶体处于热平衡的位錯密度基本上等于零．就此而論，位錯的性質与"原子的"晶格缺陷，即填隙原子和空位的性質是完全不同的．与后者相联系的組态熵是这样大，以致在热平衡时这些缺陷的密度也相当大．造成这种差別的主要原因是，位錯是"綫"缺陷，而不是独立的"点"缺陷的集合体；因为错了位的原子必須要彼此排在一条綫上，所以可能的組态数便大大受到限制．为什么在晶体里仍旧保存着相当高的位錯密度，其理由将在 3-14 节里討論．

在一块圓柱形的材料里，一个沿 z 軸的螺型位錯其应力場完全由一个切应力

$$\tau_{z\theta} = \tau_{\theta z} = Gb/2\pi r \qquad (3\text{-}53)$$

所給定．在这种情形中，沒有张力和压力是由于沒有"多余的"原

子半平面的原故. 注意,此处应力不含 θ,卽应力場是柱面对称的,这与我們所預期的一样. 如在习題 3-15 中所証明的,在同一材料中,一个螺型位錯的形成能近似地等于一个同长度的刃型位錯的形成能的三分之二.

3-14. 位錯之間的相互作用

因为围繞每一个位錯都有一个应力場,在一块已經含有一个位錯的材料里,要形成另一个位錯所需要的能量,与在此材料中不含位錯时要形成一个位錯所需要的能量是不相同的. 換句話說,在两个位錯之間有着一种相互作用能;相互作用能的梯度便决定两者之間的作用力. 用两个平行的螺型位錯可以最容易地說明这一点;在这种情形中,应力具有柱面对称,可以推測两者之間的作用力只与两者之間的距离有关,卽作用力应該是一种有心力.为了說明这一点,假定在一块材料里含有一个沿 z 軸的位錯(图 3-22),託我們在 r 处制造一个与第一个螺型位錯平行的第二个螺型位錯,和以前一样,託我們在图 3-22 中从 A 到 B 作一切口,并把切口一边的物質相对于另一边的物質沿着 z 軸移动一个距离 $\boldsymbol{b}$. 因为我們现在感兴趣的只是两个位錯之間的作用力,我們将只計算由于第一个位錯的存在而产生第二个位錯时所需的功.所以,若 E_i 代表每单位长度位錯的相互作用能,我們可以写出:

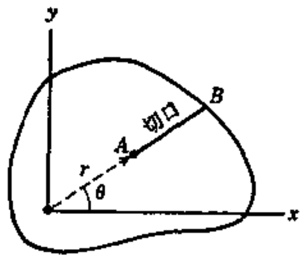


图 3-22. 对沿 z 轴的两个螺型位错,一个在原点另一个在 A 处,说明两者之间相互作用能的计算. [取自 Cottrell, *op. cit.*, p. 50]

$$E_i = \int_r^{r_B} (Gb/2\pi r)b\,dr \qquad (3\text{-}54)$$

此处 $(Gb/2\pi r)$ 是在切口处由于在原点处的位錯所引起的沿 z 軸方向的切应力,两个位錯之間的作用力便是

$$F(r) = -dE_i/dr = Gb^2/2\pi r \quad (3-55)$$

注意,作用力与 $1/r$ 成比例. 对于符号相反的两个位错,作用力是吸引的;若符号相同则作用力为排斥的.

类似的考虑适用于两个刃型位錯之間的作用力. 在这种情形中,作用力具有径向分量及切向分量. 这样,对于两个沿着 z 軸的、符号相同、其柏格斯矢量沿着 x 軸的刃型位錯,我們得到[42]

$$F_r = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)r},\ F_\theta = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)r}\sin 2\theta \qquad (3-56)$$

此处 θ 是 r 与 x 之間的夹角(参看图 3-23). 同以前一样,径向力是吸引的或排斥的决定于两个位错具有相同的或不同的符号. 在符号不同的情形中,在(3-56)里 F_r 和 F_θ 两者的符号都必須反过来. 前面曾經提到过,刃型位錯的运动主要是限制在滑移面以內(守恆运动). 因此,沿 x 方向的力是最重要的. 对于具有相同符号的两个刃型位錯,可以从下列关系式求出这个分量(参看图 3-23):

$$F_x = F_r\cos\theta - F_\theta\sin\theta \qquad (3-57)$$

把(3-56)的 F_r 和 F_θ 代入,很容易就得到

$$F_x = \frac{Gb^2x(x^2-y^2)}{2\pi(1-\nu)r^4} \qquad (3-58)$$

我們观察到,当 $x=0$ 及 $x=y$ 时此分量等于零. 而且,当 $x>y$ 或 $\theta<45^\circ$ 时,两个平行而符号相同的刃型位錯沿着滑移面方向互相排斥;而当 $x<y$ 或 $\theta>45^\circ$ 时,它們则沿 x 方向互相吸引. 当一个位錯在另一个的正上方时,才出現两个位錯的穩定組态. 当牵涉到許多个具有相同符号的刃型位錯时,这个結論也是正确的. 事实上,柏格斯曾經建議用这样一排位錯作为模型来解释两个方位不同的微晶之間的晶粒間界[43].

42) 参看科垂耳,晶体中的位错和范性流变,科学出版社,1960.

43) J. M. Burgers, *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.*, **42**, 293 (1939); *Proc. Phys. Soc.* (*London*) **52**, 23 (1940). 关于实验证明,可看下一节.

位錯也与自由表面相互作用．事实上，因为一个位錯向着自由表面的运动会使应变能減小，故它总是被一个自由表面吸引．按照柯勒的說法，这种吸引力近似地等于一种鏡象力，即是，近似地等于把一个具有相反符号的位錯放在相对于自由表面来說为第一个位錯的鏡象位置时所产生的吸引力[44]．

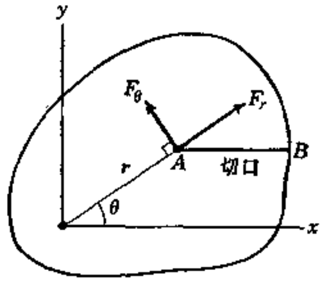


图 3-23．由于在原点处有一刃型位错，对A处一个刃型位错的作用力的径向及切向分量．两个位错都是沿z轴的，其柏格斯矢量均沿x方向，在此情形中的计算牵涉到沿AB作一切口．

当我們討論位錯周圍的应力場时，我們可以提出来說一下的是，一般說来杂質是被刃型位錯所吸引的．若杂質原子比主体晶格的原子要"大"时，它們就会傾向于有张力的区域移动，因为这样便会使这个区域里的张力有所減小．不过，若杂質原子比主体晶格的原子要"小"时，它們便会傾向于在压力区域里沉淀．

在前节里我們曾經提到过，位錯与晶格不是处于热平衡的，因而产生了这样一个問題，即为什么不可能用退火的办法把固体中差不多所有的位錯都去掉．其理由如下：位錯在固体中的密度主要是由其历史所决定的，即是，晶体生长时的条件，冷加工等等条件决定的．位錯可能有某些部分是可动的；但是位錯的另外一些部分，由于与杂質或其它位錯的相互作用，其运动可能被阻碍或者全部被抑制了．例如，考虑三个位錯相交的交点．一般說来，这样一点基本上是不能移动的，因为它的运动必定会引起一个或者二个位錯的非守恆运动．所以，这些位錯大概最后会在固体內形成一种三維的网絡或超結构[45]．虽然用热力学的眼光看来这种情况是不稳定

44) J. S. Koehler, *Phys. Rev.*, **60**, 397 (1941).

45) F. C. Frank, *Report of Pittsburgh Conference on Plastic Deformation of Crystals*, 1950, p. 100.

的,但用力学的眼光看来,由于上面列举过的理由,它們可能是很穩定的. 在 3-15 节里討論嵌鑲結构时,我們还要再討論这个問題.

3-15. 位錯密度的估計

在本节里我們将簡略地討論可以用来估計固体中位錯密度的一些方法.

1. 范性弯曲晶体　晶体发生范性弯曲时，就象弯曲一副朴克牌一样. 如图 3-24a 所示，可以用晶体薄层的滑移过程来解释这种过程. 在一端的滑移方向与另一端的滑移方向是相反的. 因为弯曲态是稳定的,似乎可以合理地假設,处在这种状态的晶体包含着好些个刃型位錯，形成如图 3-24b 所示的图案. 为了要計算使



图 3-24.　范性弯曲晶体(a)和与之相应的位错模型(b).
[取自 Cottrell *op. cit*, p. 29]

某一样品弯曲到具有某个曲率半径时所要求的位錯密度，我們考虑单独一个滑移束. 若 L 为外弧的长度，t 是束的厚度,那么内弧的长度显然是 $L(1-t/R)$,其中 R 是曲率半径. 現在假定这一束中包含有 n 个正刃型位錯,則我們必然有 $nb = tL/R$,此处 b 为柏格斯矢量的絕对值. 因为在这种情形中位錯密度就是穿过紙面每单位面积的位錯綫数,我們得到:

$$\rho = n/Lt = 1/Rb \tag{3-59}$$

例如，把晶体弯曲到使其曲率半径为 3 厘米，若 $b \approx 3\times10^{-8}$ 厘米,则要求其位錯密度为 $\rho \approx 10^7$ 厘米$^{-2}$.

2. 根据X射綫衍射測量来作估計　在第一章里討論过X射綫被晶体衍射的条件，得到的結論是：只有当布喇格条件得到滿足时才会出現反射. 現在若一个晶体具有理想的周期性，則在布喇

格角周围的角彌散(Angle Spread)不会超过約五秒．然而，多数晶体所显示的角彌散都达到了几分的数量級．为了要解释这一类的差异，达尔文[46]和爱沃德[47]在若干年前引入了晶体嵌鑲結构的观念，即是，他們假設实际晶体是由許多小块所組成的，这些小块本身是完整的晶体，不过它們的排列方向彼此之間有着很小的差异．現在人們相信，这种嵌鑲結构可能是由于在前节里提到过的三維空間的位錯网絡所引起的．假定情形就是这样[48]，那末就可以利用从X射綫图紋中所观察到的总角弥散 θ 按下列方法来估計位錯密度：設在X射綫測量中所涉及的晶体表面面积具有边长 L．若晶体中的位錯密度为 ρ，所以有 ρ 条位錯綫穿透单位面积的晶体表面．計我們这样地来定义在嵌鑲結构中每一小块的边长 λ，使得 $\lambda^2=1/\rho$，即是，使每一小块与穿过晶体表面的每一条位錯綫联系起来．各小块之間的平均角傾斜便为 $\alpha=b/\lambda$ 弧度；此値可正可負．所以，当我們在晶体表面扫过 L 距离时，便經过了 L/λ 个小块，在第一小块与最后一小块之間角傾斜的可能值是 $\alpha(L/\lambda)^{\frac{1}{2}}$．使此角度与观察到的总角弥散 θ（弧度）相等，便得

$$\theta=\alpha(L/\lambda)^{\frac{1}{2}} \text{ 或 } \theta=bL^{\frac{1}{2}}\rho^{3/4} \tag{3-60}$$

对一个純晶体的典型情况，計我們取 $L=0.1$ 厘米，$\theta=10^{-2}$ 弧度，$b\approx3\times10^{-8}$ 厘米，那末 $\rho\approx10^{8}$ 厘米$^{-2}$．注意，在此情形中 $\lambda\approx10^{-4}$ 厘米，与用别种方法估計所得的数据是吻合的．

3. 在冷加工严重的金属中，位錯密度高到足够使电阻率增加达百分之几．根据德格斯特的計算，要求用数量級为 10^{12} 厘米$^{-2}$ 的位錯密度来解释对冷加工的銅所作的測量[49]．也曾从其他物理量（例如冷加工的鉄磁物质的磁性飽和[50]）的測量里得到了类似的估計．

46) C. G. Darwin, *Phil. Mag.* **27**, 325, 675 (1914).
47) P. P. Ewald, *Ann. Physik*, **54**, 519, 577 (1917).
48) R. D. Heidenreich and W. Shockley, "Report on Strength of Solids", *Phys. Soc.* (*London*), 1948, p. 57.
49) D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, **86**, 770 (1952).
50) W. F. Brown, *Phys. Rev.*, **60**, 139 (1941)

4. 在前节中提到过，柏格斯曾經建議，两个取向相差一小轉动角 α 的晶体之間的边界，可以是由一組刃型位錯所組成，如图 3-25 所示．若 D 是位錯之間的平均距离，b 是柏格斯矢量的絕对值，則两者之間的角度按理应是 $\alpha = b/D$．用下列方法在鍺单晶中証实了这种模型[51]：从籽晶的熔体中沿〈100〉方向生长出一块鍺晶体，用酸腐蝕使其晶粒間界显露．若在高度放大下来检查間界，发现它們是由按規律排列的圓錐坑所組成，如图 3-26 中的显微图所示．人們相信，每个坑对应于一个穿过表面的位錯．因为位錯綫附近有应变，其

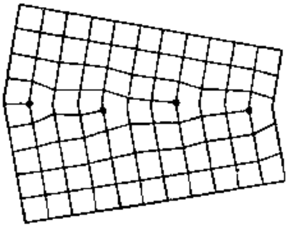


图 3-25．一个对称晶粒間界的柏格斯位错模型．

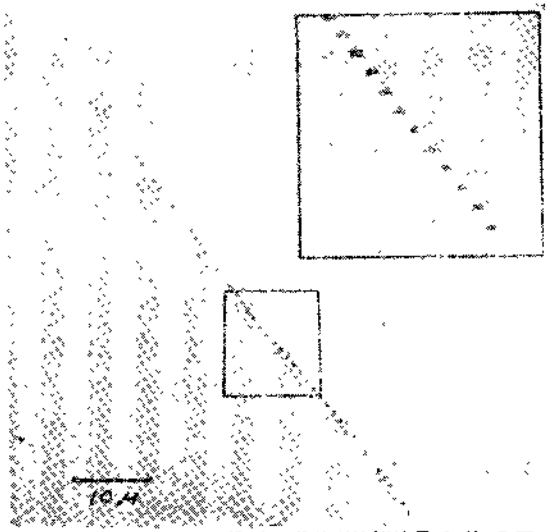


图 3-26．从垂直于生长方向的截面中观察到的鍺单晶中的系属（lineage boundary）边界的光学显微图；使用的是斜射光．［取自 F. L. Vogel, W. G. Pfann, H. E. Corey, and E. E. Thomas, Phys. Rev., 90, 489 (1953)］

51) F. L. Vogel, W. G. Pfann, H. E. Coreg, and E. E. Thomas. *Phys*, *Rev*. **90**, 489 (1953).

周围的材料理应优先被溶解. 可以用数数的办法求得坑与坑之間的距离,并从X射綫衍射得到角度 α. 在下表中对于三种样品,列出了計算出来的位錯之間的距离与观察到的坑与坑之間的距离. 我們看到,吻合是非常好的. 也許可以得到这样一个結論: 腐蝕坑方法是現在測量位錯密度中最直接的办法.

α(秒)	$D_{計算}$(厘米)	$D_{观察}$(厘米)
17.5±2.5	$(4.7\pm0.7)\times10^{-4}$	$(5.3\pm0.3)\times10^{-4}$
65.0±2.5	$(1.3\pm0.1)\times10^{-4}$	$(1.3\pm0.1)\times10^{-4}$
85.0±2.5	$(0.97\pm0.2)\times10^{-4}$	$(0.99\pm0.2)\times10^{-4}$

3-16. 弗兰克-瑞德的位錯倍增机制

前面已經提到过,在滑移面內出現的滑移量要求有許多个位錯綫相繼地扫过滑移面. 弗兰克和瑞德提出了一种可能的位錯倍增机制[52]; 图 3-27 是用来說明这种机制的示意图,其中滑移面与

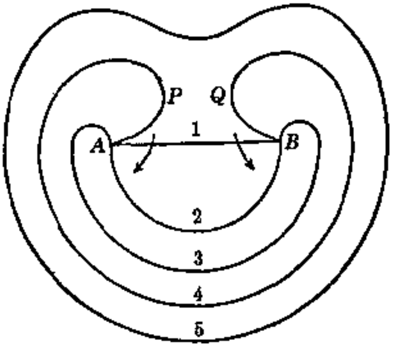


图 3-27. 示意地说明弗兰克-瑞德位错倍增机制.

紙面重合. 若 AB 綫为晶体中三維位錯网絡的一部分,而 A 和 B 点本身是不动的. 在适当的外加切应力下,AB 綫会变形而相繼經过 1, 2, 3, 4, 5 等阶段. 当最后 P 和 Q 相遇时便产生最后的一个阶段;当这种情形发生时,这个弯曲了的結构又会分成一段新直

52) F. C. Frank and W. T. Read, *Phys. Rev.*, **79**, 722 (1950).

綫 AB 和一个环位错．通过这种方式，直綫 AB 可以产生无限制的滑移量．可以証明，这种过程所需要的应力为 Gb/L 的数量級，此处 L 是直綫的长度．关于这个課題的进一步詳細情形，讀者可以参考有关文献．

参　考　文　献

C. S. Barrett, *Structure of Metals*, 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1952.

A. H. Cottrell, *Theoretical and Structural Metallurgy*, Arnold, London, 1953.

A. H. Cottrell, *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Oxford, New York, 1953.

W. Hume-Rothery, *The Structure of Metals and Alloys*, Institute of Metals, London, 1936.

W. Hume-Rothery, Electrons, *Atoms, Metals and Alloys*, Institute of Metals, London, 1948.

W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York, 1952.

N. F. Mott and H. Jones, *Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford, New York, 1936.

W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

F. Seitz, *The Physics of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1943.

W. Shockley (ed.), *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Wiley, New York, 1952.

A. R. Verma, *Crystal Growth and Dislocations*, Academic Press, New York, 1953.

C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago, 1948.

Report of a Conference on Strength of Solids, Physical Society, London, 1948.

Symposium on Plastic Deformation of Crystalline Solids, Carnegie Institute of Technology and Office of Naval Research, 1950.

Report of the Bristol Conference on Defects in Crystalline Solids, Physical Society, London, 1954.

关于綜述文章同时请参看：

Progress in Metal Physics, Interscience, New York. 从 1949 年的卷 1 开始．

Advances in Physics, 季刊，*Philosophical Magazine* 的副刊，从 1952 年的卷 1 开始．

习　　題

3–1．若 N 为 $\gg 1$ 的整数，我們可以把表达式

$$\log(N!) = \log 1 + \log 2 + \cdots + \log N$$

用一个积分来作为近似．据此証明斯特林公式 $\log(N!) \approx N \log N$．

3-2．若有N个盒子和n个球；所有的球颜色全同并且彼此无法辨别．(a)若在任何给定盒子中球的总数沒有限制，証明球在盒子中的可能分布方式数等于$(N+n)!/N!n!$．(b)若每个盒子或者包含一个球或者沒有球，根据这种限制，証明球在盒子中的可能分布方式数等于$N!/(N-n)!n!$．

3-3．考虑一个包括N个一维谐振子的系统，这些谐振子全都具有相同的频率ν．根据2-4节，在溫度$T\gg h\nu/k$时，这个系统的振动能量近似地等于$NkT=nkT/h\nu$，此处n为与N个振子相联系的振动量子的总数．利用习题3-2a的答案，証明此系统的热熵等于

$$S_{th}\approx Nk[1+\log(kT/h\nu)],\ 若\ h\nu\ll kT$$

这便証明了公式(3-2)．同时对溫度并不比$h\nu/k$高时推出S_{th}的表达式．此外，对于上述两个溫度范围推出此系统的自由能F的表达式．

3-4．考虑一个与溫浴T接触的包括N个一维谐振子的系统，所有振子具有相同的频率ν．假定在平衡时这些振子总共具有n个振动量子$h\nu$；暂且以n为一变数，推出自由能F的表达式．根据平衡条件$(\partial F/\partial n)_T=0$，对在溫度$T$时一个振子的平均能量推証普朗克公式．(附注：在前题中我们直接引用了普朗克公式，与本题是不同的．)

3-5．若晶体在$T=300^\circ$和$T=600^\circ$时达到平衡，估计每个原子具有的空位数的分数，假定形成一个空位所需要的能量是一个电子伏．

3-6．試証明：量子化了的谐振子及经典的谐振子，在能量$\gg\epsilon$的态中平均所呆留的时间分数由$\exp(-\epsilon/kT)$所给定．

3-7．一种固体元素在溫度T时达到热平衡，証明其弗伦克耳缺陷数由公式(3-13)所给定．

3-8．考虑某种元素的低溫变态结构A和高溫变态结构B．为了要討论两种结构之间的平衡，假定为简单计可以用爱因斯坦模型的频率ν_a和ν_b来代表其晶格振动．假定在两种结构中每个原子的束缚能为$-\epsilon_a$和$-\epsilon_b$．解释为什么$\epsilon_a>\epsilon_b$．在每种结构中对每个原子的自由能建立一个表达式．然后假定在恆定溫度T时把一个原子从A搬到B，写出自由能改变ΔF的表达式．在平衡时，$\Delta F=0$．証明只在一个溫度下两种变态结构才能平衡，即是，$T_{平衡}=(\epsilon_b-\epsilon_a)/[k\log(\nu_b/\nu_a)]$．关于$\nu_b/\nu_a$可以得出什么结论，并解释答案为什么是合理的．

3-9．考虑一种b.c.c.晶格，假定它是由具有半径R的硬球所组成．计算可以放入一个塡隙位置的硬球原子的最大半径．对一种f.c.c.晶格重复

相同的计算(在这种情形中有两种类型的填隙位置!)。在两种晶格中每个正常晶格位置具有填隙位置的分数为多少?

3-10．考虑一个局限于一维运动的质点.若这个质点以相等的几率向左或向右作相继的位移,位移的绝对值为λ。証明N步后的均方位移等于$N\lambda^2$。同时証明这个质点在N步后距原点$n\lambda$的几率为

$$P(n, \lambda) = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{[(N+n)/2]!\,[(N-n)/2]!}$$

据此証明,若$N \gg 1$,在时间t后在距原点x处找到这个质点的几率为

$$P(x, t) \approx \left(\frac{2\tau}{\pi t}\right)^{1/2} \exp(-x^2\tau/2\lambda^2 t)$$

此处τ为每行一步所需要的时间。

3-11．一种无限的媒质，在$t=0$时，在$x=0$平面中每平方厘米集中着Q量的扩散物质。証明浓度$c(x, t)$为

$$c(x, t) = \frac{Q}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp(-x^2/4Dt)$$

据此并根据前题中的结果,利用无规行走问题証明扩散系数由$D = \lambda^2/2\tau$所给定。同时証明在时间t时均方位移的值由$(2Dt)^{1/2}$所给定。

3-12．假定当切应变达百分之十时滑移开始,利用切变模量G表达一个理想晶格的理论切变强度，将此结果与3–10节中根据弗伦克耳模型所得结果比较。

3-13．証明当一种晶体在外应力作用下开始滑移时,其弹性应变能量为10^3尔格厘米$^{-3}$的数量级。假定把应变能量转换成热，此物质的温度会升高多少?

3-14．考虑一立方厘米的立方形固体,垂直于它的一个面包含着一条位错线。証明沿位错线每个原子的组态熵为$\sim 10^{-6}k$。关于这个结果的重要性参看3–13节。

3-15．証明单位长度螺型位错的形成能等于$(Gb^2/4\pi)\log(R/r_0)$,此处所用的符号为3–13节中的符号。若泊松比$\nu \approx \frac{1}{3}$,则此值约为一个刃型位错形成能的三分之二(参看3–52)。

3-16．証明两个正刃型位错之间的作用力由表达式(3–56)所给定;利用与书中所用者相同的步骤,计算两个螺型位错之间的作用力。利用如图3–23中所示的切口。

第四章　簡单合金的一些性質

4-1. 塡隙式及替代式固溶体

若元素 B 溶解在金属 A 里，而 B 的原子又是在 A 晶格里占有塡隙位置，人們称之为塡隙式固溶体. 这种固溶体的一个例子是奥氏鋼，它是碳溶于 γ 鉄(f.c.c.)中的塡隙式合金. 因为塡隙位置只能容納比較小的原子，所以用 H, B, C, N, O 等元素容易形成塡隙式固溶体，这些原子的近似半径分别为 0.5, 1.0, 0.8, 0.7 和 0.6 埃.

若 A 金属与 B 金属形成合金，而 B 原子又占据 A 原子通常所占据的位置时，便形成一种替代式的固溶体. 下面我們将只討論这一类合金. 两种金属只是在有限的成分范圍內才能出現替代式的固溶体，成分从一个范圍变到另一个范圍时，結构也随着改变. 在二元相图两端的固溶体称为終端固溶体，其它范圍內的固溶体則称之为居間固溶体[1].

某些二元系統，如 Cu-Ni 和 Au-Ag 系統，在所有成分范圍內其結构不改变，形成一种連續的固溶体系統. 这首先要求两种金属具有相同的結构，其次要求两种原子的半径必須近似相等(相差約在 15% 以內). 例如金与銀，两者都具有 f.c.c. 結构，其晶格常数分別为 4.0783 埃及 4.0856 埃(在室溫时). 除开这些几何因素之外，其他如原子价，化学性質等等也都构成影响溶解情况的因素. 只是几何因素及价电子数还不能决定一种合金的形成及其性質，指出如下的事实可以說明这一点：如图 4-1 所示，Au-Ag 系統的

1) 关于相图的讨论，参看，例如，G. Tamman, *The States of Aggregation*, Van Nostrand, New York, 1925; 或者 J. S. Marsh, *Principles of Phase Diagrams*, McGraw-Hill, New York, 1935.

晶格常数具有一个极小值. 图中用虛綫画出的直綫即表示熟知的維伽定律; 已在各种合金中观察到对維伽定律的正向及負向的偏离.

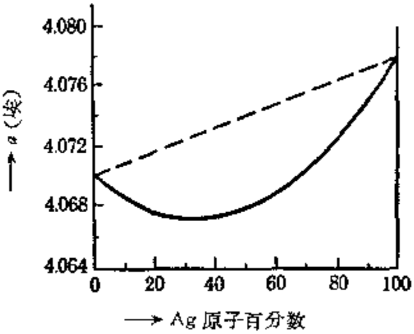


图 4-1. 金、銀系統中作为成分函数的晶格常数(埃); 虛线代表維伽定律. [取自 Barrett, *Structure of Metals*, McGraw-Hill, 2nd ed., p. 222, 1952]

当相同原子之間的相互吸引力比不同原子之間的相互吸引力要強时, 我們可以預料溶解度很低, 至少当溫度比較低时如此, 因为此时会有沉淀出第二个相的傾向. 在相反的情況中, 即倘若不同原子之間的吸引力占优势时, A 原子傾向于以 B 原子为最近邻, 此时則可能出現有序結构或超結构(参看节 4-4).

4-2. 相互溶解度与溫度的关系

在一种簡化了的金属或合金的模型中, 人們可以用各对相邻原子之間相互作用的总和来描述其結合能. 我們将以这种模型为基础来考虑金属 A 在金属 B 中的溶解度与溫度的函数关系[2]. 若我們从一块金属 A 及一块金属 B 里分别取出一个內部原子 A 和 B, 然后把 A 原子放到 B 晶格內的空位上, 同时把 B 原子也放到 A 晶格的空位上. 假定这两种金属具有同样的結构, 完成这个步驟所需要作的功便可以写作:

$$z(\phi_{AA} + \phi_{BB} - 2\phi_{AB}) \equiv z\phi \qquad (4-1)$$

这里 ϕ_{AA}, ϕ_{BB} 同 ϕ_{AB} 分别代表最近邻原子对 AA、BB、AB 的离解能; z 是配位数, 即是一个給定原子的最近邻数. 两种金属的溶解

2) 同时参看 A. H. Cottrell, *Theoretical and Structural Metallurgy*, Arnold, London, 1953.

度的范围或宽或窄由(4-1)所定义的ϕ量的大小决定．若$\phi > 0$，則相同原子之間的相互吸引力比不相同原子之間的相互吸引力要強，我們会料到溶解度将是有限的．另一方面，若$\phi < 0$，則不同原子之間的吸引力占优势，溶解度的范围便能包括成分的整个范围，就象在 Ag–Au 系統中那样．

我們将考虑$\phi > 0$的情况(溶解度有限)，研究溶解度随温度的变化．設在一种替代式合金里含有N_a个A原子及N_b个B原子．为便利計，我們引入原子浓度$c = N_a/N$和$1 - c = N_b/N$，此处$N = N_a + N_b$．現在我們来把合金的自由能$F = E - TS$写成c的函数，就可以用热力学条件$(\partial F/\partial c)_T = 0$来求得在温度$T$时的平衡浓度．我們可以写出

$$F = E_b + E_v - TS_v - TS_c \tag{4-2}$$

上列各項分别为：相对于各原子相距无穷远的系統而言的該合金系統的結合能、晶格的振动能、热熵和組态熵．

若假定只有最近邻的相互作用，則可以用下面的論証方法算出合金的結合能：最近邻的总对数是$Nz/2$ $\left(\frac{1}{2}\right.$ 的来源是：若无这个因子則每一对就計算了两次$\left.\right)$．若我們假定A和B原子在晶格上是完全无規則分布的(实际上恐怕永远不会恰好是这样)，任意选择一对为

$$\left.\begin{array}{c}\text{AA}\\ \text{BB}\\ \text{AB}\end{array}\right\}\text{型的几率是}\left\{\begin{array}{l}c^2\\ (1-c)^2\\ 2c(1-c)\end{array}\right.$$

因为我們計算 AB 对时也計算了 BA 对，故在最后的式子中包含因子2．各种几率之和是一，也应該是这样．采用上面所引入的离解能，我們便可写出

$$E_b = -\frac{1}{2}Nz[c^2\phi_{AA} + (1-c)^2\phi_{BB} + 2c(1-c)\phi_{AB}]$$

或者利用(4-1)所定义的ϕ，得到

$$E_b = -\frac{1}{2}Nz[c\phi_{AA} + (1-c)\phi_{BB} - c(1-c)\phi] \qquad (4\text{-}3)$$

出現了負号的原因是：两个原子之間的相互作用勢能等于負的离解能．为了使情况簡化，我們将假定热熵与 c 无关，就是說，若用A原子代替B原子，我們假定晶格的振动譜并不改变；这个假設并不妨碍得出一般的結論．

組态熵是由 N_a 个A型原子和 N_b 个B型原子在 N_a+N_b 个晶格格点上不同的分布方式数所决定的（略去空位不計）．所以，按玻耳兹曼关系，

$$-TS_c = -kT\log\frac{N!}{N_a!N_b!}$$

利用斯特林公式 $\log N! \approx N\log N$，同时以 c 表示，便得

$$-TS_c = NkT[c\log c + (1-c)\log(1-c)] \qquad (4\text{-}4)$$

将(4-3)和(4-4)代入(4-2)，并利用 $(\partial F/\partial c)_T = 0$，便得到A原子的平衡浓度 c，其結果如下：

$$kT\log\left(\frac{c}{1-c}\right) = \frac{1}{2}z[\phi_{AA} - \phi_{BB} - \phi(1-2c)] \qquad (4\text{-}5)$$

对給定的 ϕ、ϕ_{AA}、ϕ_{BB} 值，便可用数值解法解出此方程而求得 c．若考虑一种特殊情况 $\phi_{AA}=\phi_{BB}$，我們便得到：

$$c/(1-c) = \exp[-z\phi(1-2c)/2kT] \qquad (4\text{-}6)$$

当浓度很小时，此式簡化成簡单的玻耳兹曼关系式：

$$c = \exp(-z\phi/2kT) \qquad c \ll 1 \qquad (4\text{-}7)$$

在图 4-2 中我們画出了 $2kT/z\phi$ 与 c 的函数关系．在曲綫以上的区域相当于均匀固溶体；在曲綫以下的区域則相当于因为温度过低不能得到真正固溶体的温

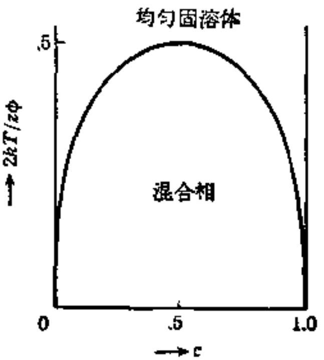


图 4-2．按方程 (4-6) 得到的二元合金的溶解度曲线．

度. 曲綫的对称性自然是由于我們假設了 $\phi_{AA}=\phi_{BB}$ 的緣故. 在实际情形中,溶解度曲綫的大部分是在熔点以上,所以只有那些接近于任一純金属的部分才在相图中出現. 若讀者观察一下二元合金的相图,就能很容易地認出类似于图 4-2 的拱形图来. 让我們举出一个数字例子. 若在 300 ℃时某一金属在另外一金属里的最大溶解度是百分之一,在此情形中,$kT\approx0.05$ 电子伏,根据(4-7),便得到 $z\phi\approx0.46$ 电子伏. 也可对填隙式合金作出分析,与此处对替代式合金所作的处理类似.

4-3. 休謨-饒塞里的电子化合物

加鋅于銅(其結构为 f.c.c.),当其原子浓度达到近似为 35% 时,便会形成一种具有 f.c.c. 結构的固溶体,其中銅原子为鋅原子所替代,我們称此相为 α 相. 当鋅的浓度更高时,又会形成一种具有 b.c.c. 結构的 β 相,在 Zn 浓度为 50% 附近的狹窄范围内 β 相是稳定的;有一具有复杂立方結构的 γ 相每个晶胞中包含 52 个原子,在 Zn 为 70% 附近是稳定的;在 Zn 为 80% 附近便得 ϵ 相(其結构为 h.c.p.). 上述这些相的区域之間都有由相邻两相混合的区域. 若用化学式写出在狹窄成分范围内出現的各个相的近似浓度,便得:

β 相 (b.c.c.)	CuZn
γ 相 (复杂立方結构)	Cu_5Zn_8
ϵ 相 (h.c.p)	$CuZn_3$.

在許多合金里发現了类似的具有相同結构的相的序列,不过各相出現的浓度范围,可以与在上述黄銅系統中各相出現的浓度范围大不相同. 显然,不能用一般的化学价規律来解释与各相相当的合金成分. 但是,休謨-饒塞里指出,对于不同合金中的某一給定相而言,其电子与原子之比是近似相等的[3]. 在表 4-1 中列举了一

3) W. Hume-Rothery, *J. Inst. Metals*, **35**, 295,307 (1926); 同时参看同一作者的 *Atomic Theory for Students of Metallurgy*, Institute of Metals, London, 1946.

些例子来説明这一点。

表 4-1. 在結构相同的相中，其成分及电子-原子比

电子-原子比，3:2 β 相 (b.c.c.)	电子-原子比，21:13 γ 相(复杂立方)	电子-原子比，7:4 ε 相(h.c.p)
CuZn	Cu_5Zn_8	$CuZn_3$
CuBe	Cu_9Al_4	$CuCd_3$
Cu_3Al	Cu_5Cd_8	Cu_3Ge
Cu_5Sn	Au_5Cd_8	$AgZn_3$
AgCd	Ag_5Cd_8	Ag_3Sn
AgMg	$Cu_{31}Si_8$	$AuZn_3$

因为各相稳定时在成分上具有一定的范围，上表所列的化学式及电子-原子比只是近似值．然而，若根据这种观点来考虑，则这些“化合物”便具有突出的规律性．在上表中所列合金的电子-原子比，是根据所牵涉到的每个原子的正常的价电子数計算出来的．为了要使含有如 Fe, Co, Ni 等过渡元素的合金适合于这种規律，人們必須假設这些元素的价电子数为零．例如 FeAl 的 β 結构相当于电子-原子比为 3:2。

琼斯利用金属的能带理論解释了与电子-原子比增加相联系的結构改变[4]．扼要說来，他所用的图象如下：在合金总能量的表达式中，包括有与传导电子动能相联系的一項，因为这是一个正項，所以对結合能是不利的．当电子-原子比增加时，若改变晶格結构能使这个系統的总能量减少，则改变晶格結构对結合能可以是有利的．关于在合金中一个新相应該出現时的电子-原子比，我們可以在此給出琼斯根据能带結构計算所得的結果。

相	β	γ	ε
休谟-饶塞里比	1.5	1.615	1.75
琼斯比	1.480	1.538	1.7

4) H. Jones, *Proc. Roy. Soc.* (London), **A144**, 225 (1934); **A147**, 396 (1934). 同时参看 N. F. Mott and H. Jones, *Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford, New York, 1936; 和 C. Zener, *Phys. Rev.*, **71**, 846 (1947); 以及在附注 3)中的文献。

考慮到計算的近似性質，这种理論与实驗之間的吻合是很好的.

4-4. 超 結 构

在前章里討論金属中的晶格缺陷时我們曾看到，缺陷数随温度增加而增加. 所以在低温时晶体是处于有序程度較高的态. 我們現在将扼要地討論另一种有序态，即是，在許多合金里出現的那种有序态. 在前面的一些討論里我們曾假定，在固溶体里，各类原子在所有可占用的晶格位置上是无規則分布的，然而有很多实驗証据說明，情况常常不是这样. 例如，在低温时 β 黄銅 (CuZn) 的結构接近于一种有序态，其中 Zn 原子占据在立方晶胞的角点上，而立方晶胞的中心则由 Cu 原子所占据(参看图 4-3a). 所以，在完全有序的态中，可以把黃銅看作是由 Cu 与 Zn 构成的两个互相貫穿着的簡单立方晶格. 当溫度升高时有序度将要降低，下面还要对此作进一步的討論; 在某临界温度 T_c 处有序度急剧地减小. 图 4-3 b 所示的 $AuCu_3$ 为有序結构或超結构的另外一个例子; 在立方晶胞中，Au 原子占据在角点位置上，Cu 占据在面心位置上. 这种分布与化学式 $AuCu_3$ 所表示的 Cu 与 Au 原子数的比是吻合的. 在 $PtCu_3$, $FeNi_3$, $MnNi_3$ 里已观察到同样的結构.

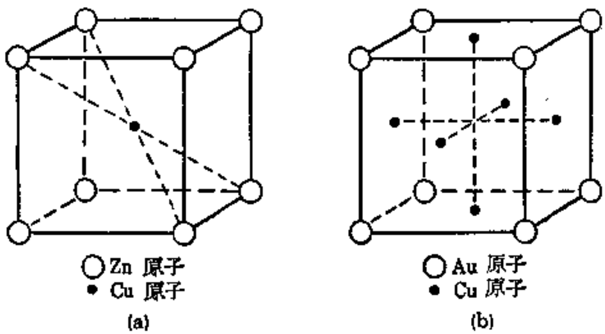


图 4-3. CuZn (β 黄銅) (a) 和 $AuCu_3$ (b) 的有序结构.

观察“多余”的X射綫衍射綫，对合金中存在有序結构提供了部分的实驗証据，当温度升高时这种多余的衍射綫会逐漸地消

迹[5]. 出現多余衍射綫的理由是，在有序結构里，某些原子平面同与之平行而含有另一种原子的平面可以具有不同的散射能力；在无规則分布中不会出現这种散射能力的差异. 从这些合金的比热里所观察到的反常高峯为我們提供了进一步的实驗証据，在图 4-4 中給出了一个例子[6]. "多余"比热对温度的积分相当于从完全有

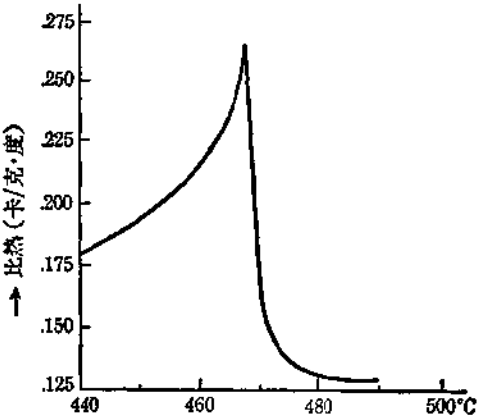


图 4-4.　β 黄銅(CuZn)的比热与温度的函数关系.
[取自 Sykes and Wilkinson, 参考6)]

序分布过渡到无序分布所需要的总能量. 我們注意到曲綫上有一个可以用来定义临界温度的急剧降落. 从低温到高温时，这些合金的电阻率在 T_c 处也会很急剧地降落[7]. 因为当电子所受的势能的周期性更接近于理想时，电阻率会减小，所以电阻率急剧降落也同样表明有一种从无序态到有序态的轉換发生(参看第十一章).

在試图引进一个量来描写合金中与原子的某个給定分布相联系的有序程度时，人們可以采取不同的观点. 一种观点是注意长程有序的程度，另一种观点則注意短程有序的程度，下面将对这两

5) 关于 $AuCu_3$ 的粉末衍射图纹，参看，例如，C. Sykes and H. Evans, *J. Inst. Metals*, **58**,255 (1936).

6) C. Sykes and H. Wilkinson, *J. Inst. Metals*, **61**,223 (1937).

7) 参看，例如，N. S. Kurnakow and N. W. Ageew, *J. Inst. Metals*, **46**, 481 (1931).

种观点作簡短的討論.

4-5. 布喇格-威廉姆斯的长程有序理論[8)]

我們將考虑一种具有簡单成分的 AB 合金，其完全有序的結构可以用两个互相貫穿的 A 与 B 的原子晶格来表示. 若这两个晶格占滿整个晶体而无間断，人們可以把相应于一个晶格的格点定义为 α 格点，把相应于另外一个晶格的格点定义为 β 格点. 在完全有序的結构中，所有 α 格点被 A 原子占据，所有 β 格点則由 B 原子占据. 在非完全有序的合金中，我們可給出正确原子（A 在 α 格点，B 在 β 格点）及錯原子（A 在 β 格点，B 在 α 格点）的定义. 若 R 和 W 分别代表正确的原子数与錯的原子数，則可以用下式来作为长程有序参量的定义：

$$\mathscr{S} = (R - W)/N = (2R - N)/N \tag{4-8}$$

此处 $N = R + W$ 是原子的总数. 当 $R = N$ 时，則得完全有序，并且 $\mathscr{S} = 1$. 若 $W = N$，則 $\mathscr{S} = -1$；这种情况也描写一种完全有序的状态，因为只要把 α 格点和 β 格点互换，就变成与情况 $R = N$ 在物理上完全相等的状态. 当 $R = N/2$ 时則存在着完全无序，相应于 $\mathscr{S} = 0$；所以有序参量只是在 0 到 1 的范围内才有物理意义.

讓我們以一个簡单的模型为基础来研究 $\mathscr{S}$ 应該如何随温度而改变. 首先，显然只能通过互换一个正确 A 原子与一个正确 B 原子的位置才能在合金中产生无序，所以，若在某种合金中总共有 R 个正确原子，則在 α 格点上及 β 格点上将各有以及 $R/2$ 个正确原子出现. 因为在絕对零度时合金趋向于完全有序，所以产生无序所要求的能量必須为正. 現在假定在平衡时合金中含有 R 个正确原子和 W 个錯原子. 若在这种状态中我們把一个 A 原子同一个 B 原子互换位置，則 W 的改变就应該是 $\Delta W = -\Delta R = 2$. 因为在热

8) W. L. Bragg and E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc.* (London), **A 145**, 699 (1934).

平衡时与 ΔW 相联系的自由能改变 ΔF 必須是零($\Delta W \ll W$)，按下列方式我們可以很容易地得到 R 和 W 的平衡值：假設在状态 R, W 时产生一对錯原子所需要的能量为 $\phi(R, W)$。与 R, W 态相联系的組态熵则为

$$S_c = k(N \log N - R \log R - W \log W) \tag{4-9}$$

所以，与 ΔW 相联系的改变 ΔS_c 便是

$$\Delta S_c = -k(\Delta R \log R + \Delta W \log W) = 2k \log(R/W) \tag{4-10}$$

为簡单計略去热熵的改变，我們可以写出

$$\Delta F = 0 = \phi(R, W) - 2kT \log(R/W)$$

或

$$R/W = \exp[\phi(R, W)/2kT] \tag{4-11}$$

让我們研究一下函数 $\phi(R, W)$ 的性質。考虑一个給定的正确 A 原子；任意选取此原子的一个最近邻为 B 原子（正确）的几率是 R/N，而任意一个最近邻原子为 A 原子的几率是 W/N。这个 A 原子在其最近邻所产生的場中的势能則是

$$-z(\phi_{AB}R/N + \phi_{AA}W/N)$$

此处所用符号与 4-2 节中的符号相同。类此，一个正确 B 原子在其最近邻所产生的場中的势能是

$$-z(\phi_{AB}R/N + \phi_{AA}W/N)$$

我們让讀者在习題 4-6 中去証明，利用这个最近邻相互作用的模型可以导出使一个正确 A 原子同一个正确 B 原子交換位置所需要的能量，其表达式为：

$$\phi(R, W) = \phi_0(R - W)/N = \phi_0 \mathscr{S} \tag{4-12}$$

此处 $\phi_0 = z(2\phi_{AB} - \phi_{AA} - \phi_{BB})$ 是一个正量，因为一对不相同原子的离解能 ϕ_{AB} 比一对相同原子的离解能要大。就物理意义而言，ϕ_0 代表在完全有序的晶格中($\mathscr{S} = 1$)产生两个錯原子所需要的能量。从(4-12)可以看出，当有序程度减小时，产生两个錯原子所需要的能量将减小。定性說来，这是很容易領会的；例如，根据长程有序的理論，在完全无序的状态中（$\mathscr{S} = 0$），在某一給定 A

原子或B原子的周围，A原子和B原子的分布是无規則的，故将两个原子互换所需要的能量平均說来将为零．布喇格和威廉姆斯事实上是把 $\phi(R, W)$ 和 $\mathscr{S}$ 之間简单的綫性关系(4–12)当作假設而引入的；我們看到，这种假設相当于上面所用的模型，在这种模型中把原子之間的相互作用簡化为最近邻的相互作用，而 ϕ_{AA}，ϕ_{AB}，和 ϕ_{BB} 具有常数值．

把(4–11)和(4–12)代入(4–8)中，我們得到长程有序参量的隐函数方程如下：

$$\mathscr{S} = \tanh(\phi_0\mathscr{S}/4kT) \tag{4–13}$$

若引入变数

$$x = \phi_0\mathscr{S}/4kT \text{ 或 } \mathscr{S} = 4kTx/\phi_0 \tag{4–14}$$

便可用图解法解出这个方程；此处 $\mathscr{S}$ 必須满足方程 $\mathscr{S} = \tanh x$ 以及(4–14)．图 4–5 表示出函数 $\tanh x$．

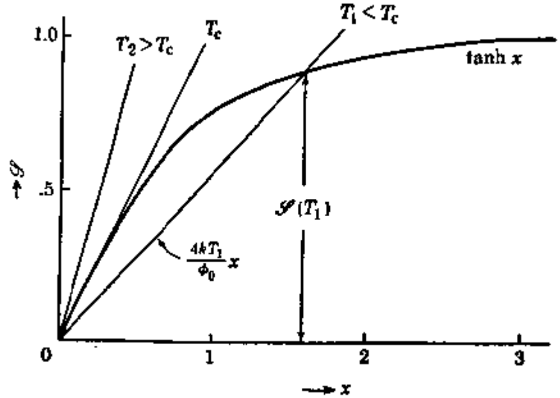


图 4–5．方程(4–13)的作图求解，正如正文中所解释的一样．

相当于(4–14)的 $\mathscr{S}(x)$ 曲綫是一組直綫，其斜率等于 $4kT/\phi_0$，即与 T 成比例．$\tanh x$ 曲綫与直綫組中某一条的交点便給出在相应温度下的 $\mathscr{S}$ 值．因为当 x 值很小时曲綫 $\tanh x$ 的斜率等于1，于是存在着一个临界温度 T_c，在高过此温度时 $\mathscr{S} = 0$，即是

$$T_c = \phi_0/4k \tag{4–15}$$

所以，在这个理論里，在 T_c 处有序完全消逝．按布喇格-威廉姆斯理論所得到的 $\mathscr{S}$ 与温度的关系如图 4-6 所示．注意在 T_c 附近的急剧降落，产生这种现象的原因是，只要某种程度的无序一經存在，热运动便能更容易地产生更大程度的无序（参看4-12）．所以人們称之为一种合作現象．其他的合作現象有鉄磁性和鉄电性，把那些現象的理論处理与上述有序-无序理論的处理比較一下对我們是很有启发的．

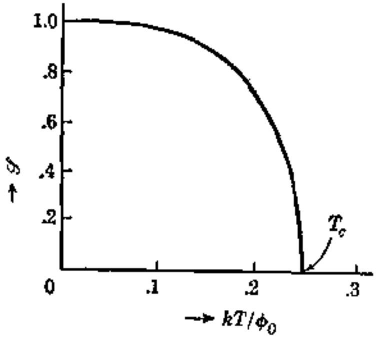


图 4-6．根据布喇格-威廉姆斯的理论，长程序参量与温度的函数关系．

在 β 黄銅中，$T_c \approx 740°K$，所以按照(4-15)，ϕ_0 量在此情形中应近似等于 0.25 电子伏．

关于与有序无序轉換相联系的“多余”比热問題，可在此处略作說明．按照 ϕ 的定义，将 R 增加 dR 所需要的能量等于 $-\phi_0 \mathscr{S}\, dR/2$，利用(4—8)我們便可写出

$$dE = -(N\phi_0/4)\mathscr{S} d\mathscr{S} \tag{4-16}$$

与有序-无序轉換相联系每个原子的比热便为

$$\Delta C_v = (1/N)(dE/dT) = -(\phi_0\mathscr{S}/4)(d\mathscr{S}/dT) \tag{4-17}$$

在图 4-7 中画出了这个函数．我們看到，在 T_c 处理論曲綫急降为零，而实驗曲綫則显示有扩展到高温区的尾巴（参看图4-4）．除此之外，两条曲綫具有相同的一般形式．当我們計算多余比热曲綫下面的面积时，从（4-17）

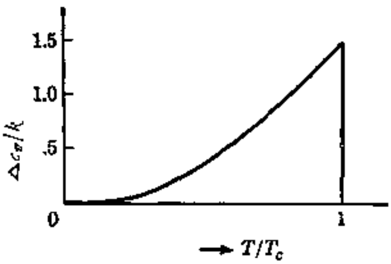


图 4-7．根据布喇格和威廉姆斯的理论，与有序-无序转换相联系的比热．

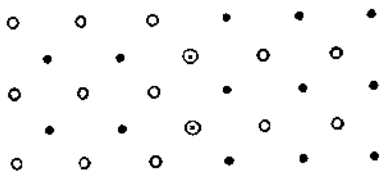
式便得

$$\int_0^{\infty} C_v dT = kT_c/2 \tag{4-18}$$

与实驗大体上吻合.

4-6. 短程有序理論

参考图 4-8，可以說明长程的与短程的有序理論的主要差别. 从长程有序的观点看来，这个晶格应該是高度无序的. 但是我們观察到，差不多所有的原子均以不相同的原子为其最近邻. 换句話說，若用不相同最近邻的相对数来作为鉴别有序程度的标准，则图 4-8 中的晶格就是高度有序的. 許多研究者提出了以这种观念为基础的理論[9]. 可以用正确对 (AB) 数和錯对 (AA, BB) 数来給出短程有序的定义. 計我們考虑一个 A 原子，并令一个給定最近邻是 B 原子的几率为 $(1+\sigma)/2$，而这个最近邻是 A 原子的几率为 $(1-\sigma)/2$；σ 便是短程有序参量. 对于完全有序，则 $\sigma=1$；若原子的分布是无规则的，则 $\sigma=0$. 假設离解能 ϕ_{AA} 和 ϕ_{BB} 相等，当然也假設它們都小于 ϕ_{AB}，按照玻耳兹曼分布，在此情形中我們应該得：



• A;　○ B;　⊙ A 或 B

图 4-8. 示例说明长程有序和短程有序的差别；根据前一种观点看来，这个晶格是高度无序的，根据后一种观点看来，它却是高度有序的.

$$(1+\sigma)/(1-\sigma) = \exp[(\phi_{AB}-\phi_{AA})/kT]$$

9) H. A. Bethe, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A150**, 552 (1935); E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc.(London)*, **A152**, 231 (1935); R. Peierls, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A154**, 207 (1936); J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **6**, 70 (1938); C. N. Yang, *J. Chem. Phys.*, **13**, 66 (1949); Y. Y. Li, *J. Chem. Phys.*, **17**, 447 (1949); H. A. Kramers and G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, **60**, 252, 263 (1941); L. Onsager, *Phys. Rev.*, **65**, 117 (1944); F. Zernicke, *Physica*, **7**, 565 (1940).

$$= \exp(\phi/kT) \qquad (4-19)$$

所以,若ϕ是与有序程度无关的常数，則σ应該慢慢地減小，到高温时为零,于是就沒有临界温度．在貝特的理論里,我們是利用在晶体里存在着的长程有序将ϕ計算出来的．因为ϕ随长程有序减小而減小,与ϕ为常数时比較,在临界温度附近σ会更急剧地降到零．作为一个例子我們在图4-9里对AB_3結构中的超晶格給出了长程有序参量$\mathscr{S}$和短程有序参量σ．关于短程有序理論的詳細情形，讀者可参考文献．我們在此可以提到考累所提出的一种近似理論，在这个理論中他用决定X射綫散射的强度的傅里叶系数来表示有序参量[10]．这使我們能够直接比較理論与实験結果，两者之間吻合是很好的．

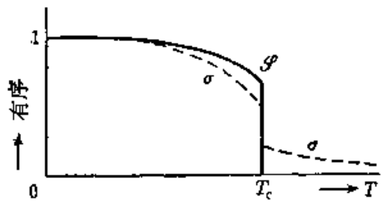


图 4-9．　在一个AB_3的超晶格中,长程有序参量和短程有序参量与温度的关系．

参　考　文　献

除开在第三章末所列举的文献以外,同时参看：

J. Lumsden, *Thermodynamics of Alloys*, Institute of Metals, London, 1952.

J. S. Marsh, *Principles of Phase Diagrams*, McGraw-Hill, New York. 1935.

关于有序-无序理论的综论,参看：

F. C. Nix. *J. Appl. Phys.*, 8, 783 (1937).

F. C. Nix and W. Shockley, *Revs. Mod. Phys.*, **10**, 1 (1938).

T. Muto and Y. Takagi, "*The Theory of Order-Disorder Transitions in Alloys*", in *Solid State Physics*, Vol. **1**, edited by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, 1955.

习　　題

4-1．对二元合金的相图写一短文，以表明你熟悉这些图的意义．(参看,例如，J. S. Marsh, *Principles of Phase Diagrams*, McGraw-Hill, New York, 1935)．

10) J. M. Cowley, *Phys. Rev.*, **77**, 669(1950); *J. Appl. Phys.*, **21**, 25(1950).

4-2．对于布喇格-威廉姆斯长程有序理论，証明 $T = T_c$ 时 $-(d\mathscr{S}/dT)$ 为无穷。

4-3．对于布喇格-威廉姆斯理论，証明与有序-无序转换相联系的原子的比热是由 $c = -(\phi_0/8)(d\mathscr{S}^2/dT)$ 所给定。同时証明在 $T = T_c$ 时每个原子的有序-无序比热等于 $3k/2$。

4-4．讨论贝特关于有序-无序的理论，特别是关于临界温度值及比热对温度的曲线，并将结果与布喇格-威廉姆斯理论的结果比较。(参看 H. A. Bethe, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A150**,552 (1935), 或者 N. F. Mott and H. Jones, *Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford, New York, (1936).)

4-5．讨论考累关于有序-无序问题的工作(参看附注(10))。

4-6．考虑一种 AB 合金，它具有如布喇格-威廉姆斯理论中的 R 个正确原子和 W 个错原子。假定只有最近邻相互作用，証明再产生两个错原子所需要的能量为 $\phi = \phi_0(R - W)/(R + W)$；此处 ϕ_0 相当于 $W = 0$ 时的 ϕ。这就証明了方程(4-12)。

第五章　离子晶体的晶格能

5-1. 引　論

計算晶体的结合能是固体理論中的一个基本問題. 显然，作这种計算时将要求知道組成粒子之間的作用力. 就处理組成粒子間的作用力而論，离子晶体是最簡单的一类晶体. 在1910年玻恩[1]同馬德隆[2]計算了这种晶体的結合能. 在离子晶体的結合能理論中，最基本的假設是，可以把这种固体当作是一种由正离子和負离子所組成的系統. 这是把問題作如下簡化的一个好例子，即把基本粒子的某一些組看作是一个单位，对这些单位而不是对基本粒子本身进行計算. 例如，在氯化鈉里，假定这些单位是具有电子組态 $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$ 的 Na^+ 离子和具有电子組态 $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$ 的 Cl^- 离子. 在这种理論里，我們在很大程度上忽略掉这些离子的內部結构，把它們当作是"带电粒子"来进行計算. 然后在理論的改进形式中引入內部結构的影响.

我們将从討論理想晶体开始，假定所有离子占据着正常的格点. 不过，理想晶体是不存在的. 如在第三章中討論过的一样，卽令是"理想地生长出来的"并且是化学純的晶体，总还是包含着一些(相当少的)晶格缺陷的. 我們将在第七章里討論由少数簡单晶格缺陷所引起的晶格能的改变.

5-2. 玻恩理論的基本假設

晶格能的玻恩理論是以下面这个假設为基础的：所考慮的晶

---

1) 参看，例如，M. Born, *Atomtheorie des festen Zustandes*, Teubner, Leipzig, 1923; 同时参看，*Handbuch der Physik*, Vol. 24/2, Springer, Berlin, 1933.

2) E. Madelung, *Physik. Z.*, **11**, 898 (1910).

体是由正离子和負离子所构成的. 若我們假定，在这些离子里的电荷分布是球形对称的，則在两个这样的离子之間的作用力只与它們相隔的距离有关,而与方向无关. 作为一个例子，考虑如图 5-1 所示的一种具有 NaCl 結构的晶体；我們将以 r 代表离子之間的最短距离，并且暂时把它当作是一个变量. 包围着一个給定鈉离子的是：在距离为 r 处的 6 个 Cl^- 离子，在距离为 $r\sqrt{2}$ 处的 12 个 Na^+ 离子，和在距离为 $r\sqrt{3}$ 处的 8 个 Cl^- 离子，等等. 于是，在所有其他离子所产生的电場里，这个离子的庫伦能是

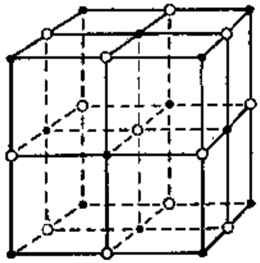


图 5-1. 氯化钠结构.

$$\epsilon_c = -\frac{e^2}{r}\left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \cdots\right) \quad (5\text{-}1)$$

此处 e 是每个离子的电荷. 注意，因为庫伦力随距离减小得比較慢，只考虑中心离子附近的几层离子是不够的.

显然，e^2/r 的系数是一个只由晶体結构所决定的純数. 馬德隆[3]、爱沃德[4]和爱弗晏[5]計算了这一类型的級数. 对于 NaCl 結构，其結果是

$$\epsilon_c = -Ae^2/r, \text{ 此处 } A = 1.747558\cdots \quad (5\text{-}2)$$

常数 A 称为馬德隆常数. 对于由同价的正离子和負离子所組成的其他晶格結构而言，馬德隆常数为[6]：

氯化鉋	$A = 1.762670$
闪鋅矿 (ZnS)	$A = 1.6381$

3) E. Madelung, *Physik. Z.*, **19**, 524 (1918).
4) P. P. Ewald, *Ann. Physik*, **64**, 253 (1921).
5) H. M. Evjen, *Phys. Rev.*, **39**, 675 (1932).
6) J. Sherman, *Chem. Revs.* **11**, 93 (1932); 关于包含不同价离子的其他结构，参看，例如，F. Seitz, *Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940, p. 78.

纖維鋅矿（ZnS）　　　　$A = 1.641$

注意，(5-2) 里的 e 一般代表电子电荷乘上所考虑的离子的化学价. (5-2)里的負号表明,所有其他离子对所考虑的离子的平均影响是属于吸引性質的影响. 为了避免晶格崩潰，离子之間必須还要有排斥力. 当相邻离子間的电子壳层开始迭交时，这种排斥力就会大到值得注意,并在此范围內随 r 值的減小而急剧增加.象其他的迭交力一样,这种力是属于非經典性質的,最好是以波动力学为基础來作討論. 玻恩在其早期工作中作了一个簡单的假設：两个离子間的排斥能量为两者之間的距离的函数，可以用形式如 B'/r^n 的冪数定律来表示，此处 B' 同 n 为在所考虑的固体中表征离子特性的待定常数[7]. 若再集中注意于一个給定的离子，我們便可以写出由于所有其他离子的存在而引起的这个离子的排斥能量：

$$\epsilon_r = B/r^n \tag{5-3}$$

此处 B 与 B' 之間相差只一数字因子. 因为排斥力如此強烈地依賴于粒子間的距离,故排斥能(5-3)主要由中心离子的最近邻所决定. 把(5-2)和(5-3)相加，便得到一个离子由于所有其他离子的存在而具有的总能量：

$$\epsilon = -Ae^2/r + B/r^n \tag{5-4}$$

假定刚才討論过的两种类型的力是我們必須考虑的所有的力，并忽略表面效应，我們便得到包含有 N 个正离子和 N 个負离子的晶体的总結合能：

$$E(r) = N\left(-A\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}\right) = N\epsilon(r) \tag{5-5}$$

我們在此处乘的是 N 而不是 $2N$，因为若乘以 $2N$ 便将每一对离子的能量計算了两次. 在图 5-2 中示意地說明了对 $E(r)$ 的两种貢献. 若我們考虑处在絶对零度下的晶体，平衡条件要求 E 为一极小值. 在平衡值 $r = a_0$ 处情形就是这样，此处 a_0 代表在 $T = 0$

7) 同时參看节 1-11.

时晶体里离子之間的最短距离。在此极小值处，

$$(dE/dr)_{r=a_0}=0 \qquad (5\text{-}6)$$

从上面的两个式子便可得到两个未知参量 B 和 n 的如下关系式：

$$B=(Ae^2/n)a_0^{n-1} \qquad (5\text{-}7)$$

代入(5-5)，即得晶格能量 E_L：

$$E_L=E(a_0)=-NA\times\frac{e^2}{a_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)=N\epsilon_L \qquad (5\text{-}8)$$

此处 $\epsilon_L=\epsilon(a_0)$. 可以从X射綫衍射数据得到离子之間的間距；每个电子的电荷也已經知道了，所以若已知排斥指数 n，便可算出晶格能. 在下面两节中要討論与求得 n 有关的知識。

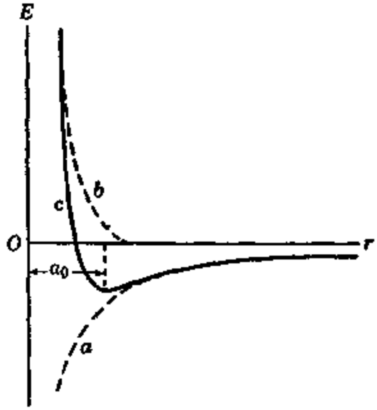


图 5-2. 示意说明吸引能 (a) 和排斥能 (b) 与晶格参量的函数关系. 合成量 (c) 在晶格常数 a_0 处显示一个相应于平衡的极小值.

5-3. 根据压縮系数的数据計算排斥指数

玻恩根据測得的晶体的压縮系数，以如下的方式得到了未知的排斥指数 n：在絕对零度时压縮系数 K_0 决定于

$$1/K_0V_0=(d^2E/dV^2)_{V=V_0} \qquad (5\text{-}9)$$

此处 V_0 是与离子間距 a_0 对应的晶体体积；与变量 r 对应的体积則为 V. 体积与离子間距之間的关系自然具有下面的形式：

$$V=cNr^3 \qquad (5\text{-}10)$$

此处 c 是只由晶格类型所决定的常数. 例如，对于 NaCl，$c=2$. 所以

$$\frac{dE}{dV}=\frac{1}{3cNr^2}\cdot\frac{dE}{dr},\quad \frac{d^2E}{dV^2}=\frac{1}{9c^2N^2r^2}\cdot\frac{d}{dr}\left(\frac{1}{r^2}\cdot\frac{dE}{dr}\right) \qquad (5\text{-}11)$$

从(5-5)便得

$$\frac{1}{K_0cNa_0^3}=\left(\frac{d^2E}{dV^2}\right)_{a_0}=\frac{1}{9c^2Na_0^2}\left[\frac{-4Ae^2}{a_0^5}+\frac{n(n+3)B}{a_0^{n+4}}\right] \qquad (5\text{-}12)$$

将(5-7)的B代入,我們得到

$$n = 1 + 9ca_0^4/K_0e^2A \qquad (5-13)$$

若K_0已知,从这个式子即可算出参数n. 斯累特用碱金属卤化物的实驗数据,并把测得的压縮系数外推到$T=0$,得到結果如下[8]:

	LiF	LiCl	LiBr	NaCl	NaBr
n	5.9	8.0	8.7	9.1	9.5.

我們注意到,从一种晶体到另一种晶体n值有显著的改变. 不过,因为晶格能正比于$\left(1-\frac{1}{n}\right)$,故即令$n$的誤差相当大,也只能在晶格能中引起較小的誤差. 当n的改变为1时,E_L也仅仅只改变百分之一、二. 根据(5-8),因为n值相当大,大部分的晶格能是由庫伦相互作用所引起的,排斥作用只貢献很小一部分. 但是,在$r=a_0$处作用于任何一个离子的排斥力与吸引力刚好平衡,所以大小相等.

5-4. 排斥指数与电子組态的关系

显然,作用在两个离子之間的排斥力会与各离子中的电子电荷分布有关,特别是与外壳层上的电子数有关. 例如,我們可以料到,在NaCl里的n会比在LiCl里的n大,因为Na^+有八个外层电子,而Li^+只有两个. 根据对于两个具有閉合壳层的电子組态之間相互作用的近似計算,泡林得到了作为电子壳层上占有数的函数的n值如下(见表5-1)[9].

使用这个表时,应当把在晶体中出現的两类离子的n值平均. 例如在NaCl中,則取7和9的平均值,在NaF中則取7和7的平均值,等等. 注意,这个表与上面引用过的斯累特的实驗值是定性地吻合的.

---

8) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **23**, 488 (1924).

9) L. Pauling, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **114**, 181 (1927); *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 765 (1927); *Z. Krist.*, **67**, 377 (1928).

表 5-1. 排斥指数与电子組态的关系

离子类型	电子组态					
	K	L	M	N	O	n
He	2					5
Ne	2	8				7
Ar(Cu)	2	8	8(18)			9
Kr(Ag)	2	8	18	8(18)		10
Xe(Au)	2	8	18	18	8(18)	12

5-5. 晶格能量的計算值与实驗值

把适当的离子电荷值、离子間距和玻恩指数 n 代入(5-8),即可算出晶格能 ϵ_L. 对于碱金属卤化物和碱土族的氧化物，用这种方法算出来的 ϵ_L 值列在表 5-2 中. 在后一类物质中,假定每个离子的电荷为 $2e$; 能否把这些氧化物当作是离子化合物，我們是沒有十分把握的. 或許可以說明的是，表中的 CsCl、CsBr、CsI 的結晶都是氯化铯的結构(参看图 5-3),而其他的化合物則具有 NaCl 的

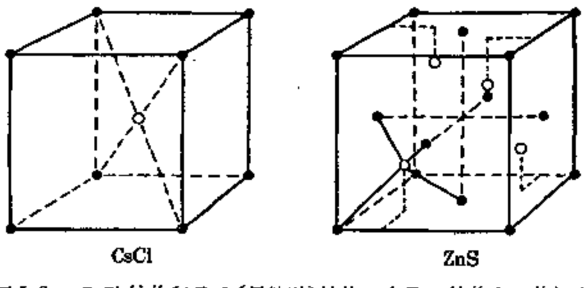


图 5-3. CsCl 结构和 ZnS (闪锌矿)结构. 在 ZnS 结构中，从相应的角点沿三个立方边平移 1/4 边长即达到小圈所占据的位置. 我们标明了一个小圈为四个黑点包围的方式: 四个黑点占据着一个正四面体的角点，而小圈在其中心位置.

結构. 通过离子間距 a_0 所表現的晶格膨胀通常是可以忽略的; 离子晶体在室温时的膨胀系数为每度 10^{-4} 的数量級.

可以通过所謂玻恩-哈伯循环，利用实驗来核对晶格能的計算

表 5-2.　碱金属卤化物同碱土族氧化物的晶格能量.

计算值是根据(5-8)得到的. 实验值是根据下面将要描述的方法得到的.

化合物	a_0 (埃)	n	ϵ_L 电子伏 计算值	ϵ_L 电子伏 实验值
LiF	2.07	6.0	10.5	......
NaF	2.31	7.0	9.3	......
KF	2.66	8.0	8.3	......
RbF	2.82	8.5	7.9	......
CsF	3.00	9.5	7.5	......
LiCl	2.57	7.0	8.4	8.6
NaCl	2.81	8.0	8.0	7.9
KCl	3.14	9.0	7.1	7.1
RbCl	3.27	9.5	6.9	7.0
CsCl	3.56	10.5	6.5	6.7
LiBr	2.74	7.5	7.9	8.2
NaBr	2.97	8.5	7.5	7.5
KBr	3.29	9.5	6.8	6.8
RbBr	3.42	10.0	6.6	6.6
CsBr	3.71	11.0	6.2	6.4
LiI	3.03	8.5	7.4	7.8
NaI	3.23	9.5	7.0	7.2
KI	3.53	10.5	6.5	6.6
RbI	3.66	11.0	6.2	6.5
CsI	3.95	12.0	5.9	6.3
MgO	2.10	7.0	41.0	......
CaO	2.40	8.0	36.5	......
SrO	2.57	8.5	34.5	......
BaO	2.75	9.5	32.5	......

值. 例如,考虑 1 克原子的固体鈉与 1/2 克分子的 Cl_2 气化合, 反应的結果形成固态 NaCl, 同时放出一定量的热 Q("形成热"). 考虑下面的步驟,可以算出在这种反应中的能量改变:

$$\mathrm{Na}_{\text{固}} + S_{\mathrm{Na}} \longrightarrow \mathrm{Na}_{\text{气}}$$

$$\mathrm{Na}_{\text{气}} + I_{\mathrm{Na}} \longrightarrow \mathrm{Na}^{+} + \text{电子}$$

$$\frac{1}{2}\mathrm{Cl} + \frac{1}{2}D_{\mathrm{Cl_2}} \longrightarrow \mathrm{Cl}$$

$$\mathrm{Cl} + \text{电子} \longrightarrow \mathrm{Cl}^{-} + E_{\mathrm{Cl}}$$

$$(\mathrm{Na}^{+} + \mathrm{Cl}^{-})_{\text{气}} \longrightarrow \mathrm{NaCl}_{\text{固}} + \epsilon_L$$

$$\mathrm{Na}_{\text{固}} + \frac{1}{2}\mathrm{Cl_2} + S_{\mathrm{Na}} + I_{\mathrm{Na}} + \frac{1}{2}D_{\mathrm{Cl_2}} \longrightarrow \mathrm{NaCl}_{\text{固}} + E_{\mathrm{Cl}} + \epsilon_L$$

所引用的各量都是指在固体 NaCl 中形成一个离子对而言的。此处 S_{Na} 代表每个 Na 原子的升华能。一般說来可以通过直接測量热量或者通过測量蒸气压与温度的函数关系从实驗得到升华能。电离能 I_{Na} 代表从鈉原子里取出一个外层电子所需要的能量，可以通过光学測量实驗、或者利用电子轰击原子測量产生离子时所需要的最低电子能量来得到。可以通过測定离解常数与温度的函数关系获得离解能 $D_{\mathrm{Cl_2}}$，即从一个氯分子中把两个氯原子分开所需要的能量。电子亲和势 E_{Cl} 是把一个电子和一个氯原子結合起来所得的能量。可以通过测量負离子的电离能、或者通过測量碱金属卤化物蒸气里的卤族离子的密度来測定电子亲和势[10]。现在我們同时知道，

$$\mathrm{Na}_{\text{固}} + \frac{1}{2}\mathrm{Cl_2} \longrightarrow \mathrm{NaCl}_{\text{固}} + q$$

此处 q 指的是形成每个 NaCl“分子”所需要的形成热。从前式中减去这个式子，便得到每个离子对的晶格能：

$$\epsilon_{L\text{实験}} = S_{\mathrm{Na}} + I_{\mathrm{Na}} + \frac{1}{2}D_{\mathrm{Cl_2}} - E_{\mathrm{Cl}} + q \qquad (5\text{-}14)$$

对于 NaCl 而言，右边各量都可以根据实驗得到，所以我們能够得

10) J. E. Mayer, *Z. Physik*, **61**, 798 (1930); L. Helmholz and J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **2**, 245 (1934); P. P. Sutton and J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **2**, 146 (1934); **3**, 20 (1935); J. E. Mayer and M. McC. Maltbie, *Z. Phys.*, **75**, 748 (1932).

到 ϵ_L 的实验值，并且可以与玻恩理論的計算値相比較. 例如，对于 NaCl，我們从(5-14)得到

$$\epsilon_{L实验} = 1.1 + 5.1 + 1.2 - 3.8 + 4.3 = 7.9 \text{ 电子伏}$$

而玻恩理論的結果是 8.0 电子伏. 用这种方法所得到的实验値列在表 5-2 中，我們看到，理論与实验在百分之几的范围內是吻合的，这説明这种相当簡单的考慮方式基本上是正确的.

氟化物和氧化物的电子亲和势并不是从实验测定的，通常是在(5-14)中用 $\epsilon_{L計算}$ 代替 $\epsilon_{L实验}$ 把它們計算出来的. 我們注意到，氧的电子亲和势为負，即是，要加进能量才能把两个电子加到这个原子上去. 这并不奇怪，因为加进第一个电子之后，我們得到一个負的 O^- 离子；我們会預料到，在加进第二个电子时将需要相当大的能量. 根据洛泽[11] 的实验测量，一个中性氧原子在加上第一个电子时的亲和势是 2.2 电子伏. 現在，用上面所講的方法，根据氧化物的晶格能通过計算得到，加上两个电子的总亲和势是 −7.3 电子伏. 所以在加第二个电子时所需要的能量約为 9.5 电子伏. 在表 5-3 里列出了通常所采用的亲和势的值以及双原子分子的离解能(单位为电子伏).

表 5-3. 电子亲和势和离解能

电子亲和势 (电子伏)		离解能 (电子伏)
F	4.25	2.75
Cl	4.0	2.50
Br	3.8	2.01
I	3.45	1.58
O	−7.3	1.52
S	−3.5	2.75
Se	−4.2	2.50

11) W. W. Lozier, *Phys. Rev.*, **46**, 268 (1934).

5-6. 結构的稳定性和离子半径

具有成分 A^+B^- 的离子化合物的結晶为氯化鈉結构、氯化铯結构和閃鋅矿結构（ZnS）. 后两种結构如图 5-3 所示. 在 CsCl、NaCl 及 ZnS 結构里，每个离子分别被 8 个、6 个及 4 个电荷符号相反的最近邻所包围. 于是我們便可以提出这样一个問題：为什么一种化合物結晶为某一种特定結构？显然，必須从能量应該为最小的事实里寻找答案. 所以問題变成要解释为什么对于一种給定的化合物其自然結构的能量会比任何其他結构的能量为低. 我們将看到，根据对离子大小的考虑可以对这个問題的本质有所了解.

虽然我們知道，原子的大小一詞的含义必然是模糊的，但在金属里我們还是把两个最近邻之間距离的一半定义为原子的半径. 在离子晶体里我們本来可以試用类似的办法，但我們馬上就碰到了困难：这种化合物至少含有两类离子，所以晶格常数只能提供关于两种半径之和的知識. 若对前节所列举的离子之間的距离稍加考虑，就可以看出，在相当好的近似上原子半径为一可相加的量. 例如，若我們根据表 5-2 里所給的那些金属卤化物的数据計算差 $(r_{K^+} - r_{Na^+})$，从氟化物便得到

$$r_{K^+} - r_{Na^+} = a_{KF} - a_{NaF} = 0.35 \text{ 埃}$$

从氯化物、溴化物及碘化物用同样方法分别得到 0.33 埃、0.32 埃及 0.30 埃. 我們看到，这个差几乎是一常数，所以对每个离子定出一个相当明确的半径是有意义的. 同时，只要有一个离子的半径为已知，显然就可以把离子半径列成一个表. 戈德施米特在 1927 年以 F^- 离子半径为 1.33 埃作标准，将离子的半径列成了表；他根据瓦薩斯鉄尔納关于极化率与离子大小之間的关系的工作定出了这个标准[12]. 泡令根据对一些离子半径的理論計算，在同一年也独立地发表了一个离子半径的表[12]. 他們的两組值并不相等，

12) V. M. Goldschmidt, *Chem. Berichte*, **60**, 1263 (1927); L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 765 (1927).

由于所涉及的不精确性，这是不足为怪的．对于一个给定的离子，我們通常称之为戈德施米特半径或泡令半径．在表 5-4 里的戈德施米特半径(G)并不是原来的那一組值，而是包括了許多近期的、特别是扎恰賴森的X射綫衍射数据[13]．与戈德施米特所列的表不同，O^{2-} 的半径是 1.45 埃而不是 1.35 埃．在表 5-4 里也列出了泡令的半径值．

表 5-4．戈德施米特(G)和泡令(P)的离子半径(以埃为单位)

离子	G	P	离子	G	P	离子	G	P
H^-	1.54	2.08	Be^{2+}	0.30	0.31	B^{3+}	0.2	0.20
F^-	1.33	1.36	Mg^{2+}	0.65	0.65	Al^{3+}	0.45	0.50
Cl^-	1.81	1.81	Ca^{2+}	0.94	0.99	Sc^{3+}	0.68	0.81
Br^-	1.96	1.95	Sr^{2+}	1.10	1.13	Y^{3+}	0.90	0.93
I^-	2.19	2.16	Ba^{2+}	1.29	1.35	La^{3+}	1.04	1.15
			Zn^{2+}	0.69	0.74	Ga^{3+}	0.60	0.62
O^{2-}	1.45	1.40	Cd^{2+}	0.92	0.97	In^{3+}	0.81	0.81
S^{2-}	1.90	1.84	Hg^{2+}	0.93	1.10	Tl^{3+}	0.91	0.95
Se^{2-}	2.02	1.98	Pb^{2+}	1.17	1.21			
Te^{2-}	2.22	2.21				Fe^{3+}	0.53	……
			Mn^{2+}	0.80	0.80	Cr^{3+}	0.55	……
Li^+	0.68	0.60	Fe^{2+}	0.76	0.75			
Na^+	0.98	0.95	Co^{2+}	0.70	0.72	C^{4+}	0.15	0.15
K^+	1.33	1.33	Ni^{2+}	0.68	0.69	Si^{4+}	0.38	0.41
Rb^+	1.48	1.48	Cu^{2+}	0.92	……	Ti^{4+}	0.60	0.68
Cs^+	1.67	1.69				Zr^{4+}	0.77	0.80
Cu^+	0.95	0.96				Ce^{4+}	0.87	1.01
Ag^+	1.13	1.26				Ge^{4+}	0.54	0.53
Au^+	……	1.37				Sn^{4+}	0.71	0.71
Tl^+	1.51	1.44				Pb^{4+}	0.81	0.84

现在回头来討論稳定性問題．乍眼看来，因为 CsCl 的配位数最高，我們会认为 CsCl 結构应該总是比别的結构更稳定．的确，

13) W. H. Zachariasen, *Acta Crystall.*, **1**, 265 (1948); *Phys. Rev.*, **73**, 1104 (1948); *Chem. Phys.*, **16**, 254 (1948).

配位数愈高束縛愈強,因而稳定性愈大,但是还要满足另外一个要求，即具有相反符号的离子之間的距离应該是尽可能的小. 換句話說,正負离子应該彼此“接触”,因为按照(5-8),正負离子之間距离的任何增加都会使能量增加(束縛減弱). 正是在这一点上,对于离子相对半径的考虑可以提供一个关于稳定性的指导原则. 为了說明这一点，亂我們考虑一种 A^+B^- 型的离子晶体，其半径为 r_1 和 r_2, 并假定 $r_1 < r_2$. 假設用这些离子构成一种 CsCl 結构,并且假定其中正負离子互相接触. 于是，由符号相同的离子所构成的立方边长便是

$$a = (2/\sqrt{3})(r_1 + r_2)$$

假設半径为 r_1 的离子是在立方体的中心. 若保持半径 r_1 为常数而亂 r_2 慢慢增加,我們会达到一个 r_2 的临界值，当 r_2 超过此临界值时中心离子就不再可能与角上离子接触了. 显然，此临界值决定于

$$a = 2r_2 = (2/\sqrt{3})(r_1 + r_2) \text{ 或 } r_2 = 1.37 r_1$$

所以,当 $r_2 > 1.37\, r_1$ 时,正負离子之間的距离便增加了,因而能量便增加了. 这就是說，只要两半径之比大于 1.37，配位数与正負离子間距这两个因素就开始竞爭起来，結果就形成一种更为有利的結构,即 NaCl 結构. 可以用同样方法来研究氯化鈉結构的稳定性界限. 在这种情形下,半径的临界比是

$$2r_2 = (r_1 + r_2)\sqrt{2} \text{ 或 } r_2 = 2.44 r_1$$

同样,当比值大于 2.44 时,正負离子不再能相互接触，因而使能量增加了，結果形成一种更为稳定的閃鋅矿結构(图 5-3). 对于这种結构，当 $r_2 > 4.55r_1$ 时正負离子又不再能相互接触了. 根据上面这种将离子当作弹子的簡化了的模型所推导出来的稳定性界限便是:

氯化铯	$1 < r_2/r_1 < 1.37$
氯化钠	$1.37 < r_2/r_1 < 2.44$
闪锌矿	$2.44 < r_2/r_1 < 4.55$

应該特別着重声明的是，只能把这些結果当作是一个粗糙的規律．不过，一般說来可以这样講，当化合物中的离子半径差不多相等时，就出現 CsCl 結构；只有当半径比为二或者更大一些时才出現閃鋅矿結构．可以用表5-5里的一些例子来說明这一点．

表 5-5．在具有氯化銫和閃鋅矿結构的盐里正負离子的半径比

氯化銫结构	r_-/r_+	闪锌矿结构	r_-/r_+
CsCl	1.1	ZnS	2.1
CsBr	1.2	ZnSe	2.3
CsI	1.3	BeS	5.1
TlCl	1.2	BeSe	5.6
TlBr	1.3	CuCl	1.9
TlI	1.5	CuBr	2.0
		CuI	2.3

梅[14]对氯化銫和氯化鈉結构的稳定性作了詳細的討論．最后，值得指出的是，在高压下已观察到結构的轉变．在布里基曼的一本书里可以找到关于这个課題的綜論[15]．

5-7．玻恩理論的改进

波动力学的发展，对于一般化学鍵和原子之間的作用力提供了較佳的了解．因而玻恩理論，特别是通过玻恩、梅耶及他們的合作者的工作得到了許多改进[16]．主要的改进有下列几点：

1. 用量子力学計算离子之間的作用力指出，以一个簡单的冪数定律（5-3）来表示排斥力是不严格的．因此我們用一个形式如下的指数定律来代替这个冪数定律：

14) A. May, *Phys. Rev.*, **52**, 339 (1937).

15) P. W. Bridgman, *Physics of High Pressure*, 2nd ed., Macmillan, New York, 1950.

16) M. Born and J. E. Mayer, *Z. Physik*, **75**, 1 (1932); J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **1**, 270 (1933); J. E. Mayer and M. G. Mayer, *Phys. Rev.*, **43**, 605 (1933).

$$\epsilon_{排斥}(r) = ce^{-r/\rho} \tag{5-15}$$

此处 c 同 ρ 为常数.

2. 在晶格能量里加上一个与范德瓦耳斯力相当的吸引項，这种力在具有稀有气体电子組态的离子或原子之間起作用.

3. 考虑到晶体的“零点能”.

我們不預备对包括了上述这些改进的晶格能作詳細的計算，因为就原則上說其方法与上面所用过的是相同的，而且，所得到的結果相差也很小. 不过，对于这些改进的本身，特別是上面在第(2)和第(3)里所提到的改进，作一些說明可能是适当的.

在稀有气体的液态和固态中以及大多数有机晶体中的內聚力就是范德瓦耳斯力. 伦敦[17]和馬干諾[18]根据量子力学对这种力作过計算. 对具有滿壳层电子組态的两个原子或两个离子之間的相互作用能，得到一个近似表达式：

$$\epsilon(r) = -\frac{3}{2}\cdot\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}\cdot\frac{I_1 I_2}{I_1+I_2} \tag{5-16}$$

此处 I_1 和 I_2 为所牽涉到的粒子的电离能，而 α_1 和 α_2 則为它們的极化率. 虽然这种力的性質本質上是一种量子效应，但随距离六次方变化的这种結果，从經典的考虑就能很容易地获得証明.

若均匀电場 E 使一个原子感应产生一个偶极子(参看节6-2)：

$$\mu = qx = \alpha E \tag{5-17}$$

此处 q 和 x 分别为有效电荷和位移，α 为这个原子的极化率. 这个原子在这个場里的能量是

$$\epsilon = -\int_0^x qE\,dx = -\int_0^E qE\frac{\alpha}{q}\,dE = -\frac{1}{2}\alpha E^2 \tag{5-18}$$

对于強度随时間变化的外場，便会得到平均能量：

$$\epsilon = -(\alpha/2)\langle E^2\rangle \tag{5-19}$$

現在假設这个原子是在与之相距为 r 的另一个原子的影响之下，

---

17) F. London, *Z. Physik*, **63**, 245 (1930).

18) H. Margenau, *Phys. Rev.*, **38**, 747 (1931); *Revs. Mod. Phys.*, **11**, 1(1939).

后者可以当作是一个由电子与原子核所构成的振动偶极子系統。一个偶极子的电場強度随 r^{-3} 而改变，所以按照 (5-18)，可以把一个原子在另外一个原子的場里的能量写作

$$\epsilon = -\text{常数}/r^6 \tag{5-20}$$

两个原子的相互作用能便由形式如(5-20)的两項之和所給出。所以，从經典观点看来，这种力是两个原子之間的偶极子-偶极子相互作用的結果。

事实上，相应于(5-16)的能量只是范德瓦耳斯能量的一部分，范德瓦耳斯能量的表达式是一个收斂很快的无穷級数。相应于偶极子-四极子相互作用的次一項則随 r^{-8} 而改变。

对于碱金属卤化物而言，相应于 (5-16) 的吸引能大約是总晶格能的百分之几。在銀的卤化物中这个能量要大得多。例如，在 AgBr 中約为百分之十四。这是由于銀离子具有比較高的极化率的結果。我們应当注意到，在討論不同晶格結构的稳定性时，范德瓦耳斯力有时候起着很重要的作用[19]。

晶体的零点能也是一种量子力学的結果。一个諧振子的可能能級是由

$$\epsilon = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu \tag{5-21}$$

所給定的，此处 n 为一整数，ν 是頻率。所以，即令是在絕对零度时，一个諧振子仍具有零点能 $h\nu/2$。現在，在固体比热的德拜理論里，一个晶体在形式上是由一个諧振子系統来代表的，其頻率譜由(参看节 2-6)

$$F(\nu)\,d\nu = 4\pi V\left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right)\nu^2 d\nu \tag{5-22}$$

所給出，此处 V 为晶体的体积，而 c_t 和 c_l 分别为横向与纵向弹性波的传播速度。利用德拜頻率 ν_D 的定义，便可写出

19) J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **1**, 270 (1933); **1**, 327 (1933); J. E. Mayer and R. B. Levy, *J. Chem. Phys.*, **1**, 647 (1933).

$$F(\nu)d\nu = (9N/\nu_D^3)\nu^2 d\nu \qquad (5\text{-}23)$$

此处N代表晶体中原子或离子的总数．于是在絕对零度时，零点能的貢献是

$$\frac{1}{2}\int_0^{\nu_D} F(\nu)\,h\nu\,d\nu = \frac{9}{8}Nh\,\nu_D \qquad (5\text{-}24)$$

对于每一对离子，这相当于 $9h\nu_D/4$。若德拜頻率为 10^{12}—10^{13} 秒$^{-1}$的数量級，則此值約为 0.1 电子伏．零点能对晶格能的貢献約为百分之一．注意，这个改进使表 5-2 里所給的值減小，而范德瓦耳斯改进則使它們增大．一般說来，范德瓦耳斯改进对重元素(极化率大)更为重要，而零点能改进則对輕元素(德拜頻率高)更重要．作为例子，我們就 LiF 和 CsI 两种极端情形在此給出对于晶格能的各种貢献(所有能量以电子伏为单位)：

	LiF	CsI
库伦	−12.4	−6.4
排斥	+1.9	+0.63
偶极子-偶极子	−0.17	−0.48
偶极子-四极子	−0.03	−0.04
零点能	+0.17	+0.3

参 考 文 献

M. Born, *Atomtheorie des festen Zustandes*, Teubner, Leipzig, 1923.

M. Born and M. Göppert-Mayer, *Handbuch der Physik*, Vol. 24/2, Springer, Berlin, 1933, pp. 723—794.

J. A. A. Ketelaar, *Chemical Consititution*, Elsevier, New York, 1953.

N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Process in Ionic Crystals*, 2nd ed., Oxford, New York, 1948, Chap. 1.

F. Seitz, *The Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940, Chap. 2.

习 題

5-1．在一个一维的具有交替符号的离子列阵中，相邻离子间的距离为 a，証明其马德隆常数等于 2 log 2．

5-2．假定 n 值如表 5-1 所給定，根据(5-13)计算绝对零度时 LiF 和BaO

的压缩系数.

5-3. 假定碱金属卤化物蒸汽中的一个分子是由一个正离子和一个负离子所组成. 假定排斥能中的量 B' 和 n 与固态中的相同,証明

$$\epsilon_g/\epsilon_s = r_s/Ar_g \text{ 和 } (r_s/r_g)^{n-1} = 6/A$$

此处 ϵ_g 和 ϵ_s 分别代表汽态和固态中每个分子的结合能; r_g 和 r_s 为汽态和固态中的平衡距离. 其次証明, 在这个模型中, ϵ_g 近似为 ϵ_s 的三分之二.

5-4. 建立一种简单的但比正文中所述者更为一般的玻恩理论, 要求能包括离子的化学价不同的情况,如 CaF_2, Fe_2O_3 等等.

5-5. 討论可以决定方程式(5-14)右边各量的实验方法.

5-6. 把描写排斥能量的冪数定律用形式如(5-15)的指数定律来代替,推导出晶格能的表达式. 对 KBr 計算在这个表达式中出现的 c 和 ρ.

5-7. 对于 LiF 和 CsI, 核对在节 5-7 中所給的在总能量中的偶极子-偶极子贡献和零点能各值.

5-8. 对一个具有半径 R 的金属球,証明其极化率等于 R^3.

5-9. 考虑具有电荷 $+e$ 和 $-e$ 的两个离子. 假定其中的一个具有极化率 α, 而另一个的极化率为零, 証明两个离子之间的库伦相互作用与它们之间的间距 r 的函数关系是 $\phi = -(e^2/r)(1+\alpha/2r^3)$.

5-10. 考虑具有电荷 $+e$ 和 $-e$ 的两个离子, 它们的极化率分别为 α_1 和 α_2. 証明在其中的一个离子上由感应而生的偶极矩为

$$\mu_1 = (r^4e\alpha_1 + 2re\alpha_1\alpha_2)/(r^6 - 4\alpha_1\alpha_2)$$

以及一个类似的对于 μ_2 的表达式; 此处 r 代表原子核之間的間距. (参看, 例如, P. Debye, *Polar Molecules*, Dover, New York, 1945, p. 60.)

5-11. 以离子图象为基础,討论碱金属卤化物分子的结合能和偶极矩,并把结果与实验作比较(參看 E. S. Rittner, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1030, 1951).

5-12. 给出一种简化了的关于范德瓦耳斯力的討论 (參看, 例如, S. Glasstone, *Theoretical Chemistry*, Van Nostrand, New York, 1944, p. 423).

第六章　絕緣体的介电性質及光学性質

在本章里，将对絕緣体的介电性質及光学性質的原子解释作一簡单的綜述．此处給出的理論基本上是經典的．关于电介質的量子理論可参考文献（参看，例如，J. H. van Vleck, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, New York, 1932）．本章分为两部分．在部分 A 里，我們将主要討論靜态介电常数，在部分 B 里，则討論介电性質与頻率的关系，包括光吸收和介电損失．要着重指出的是，将要考慮的只是各向同性的物質，其中 $\boldsymbol{E}, \boldsymbol{D}, \boldsymbol{P}$ 是互相平行的矢量．

部 分 A　靜 电 場

6-1．靜态介电常数的宏观描述

为了介紹一种物质的靜态介电常数的概念，我們考虑如下熟知的实驗結果：将两块面积为 A、相隔距离为 d 的平行板充电，使面电荷密度为 q，一板为正一板为負．若将两板之間的空間抽空，又若与板的大小相比 d 很小，则在两板之間便产生一均匀电場，其強度为

$$E_V = 4\pi q = D \tag{6-1}$$

所用单位为靜电单位；D 称作电位移或电通量密度．两板之間的电势差等于：

$$\phi_V = E_V \cdot d \tag{6-2}$$

而这个系統的电容量便定义为：

$$C_V = Aq/\phi_V = Q/\phi_V \tag{6-3}$$

若用一种絕緣物質充滿两板之間的空間，并使板上电荷固定不变，观察到的新电势差 ϕ 将比 ϕ_V 要小，因此，这个系統的电容量 C 也

就增加了．我們便給出靜态介电常数 ϵ_s 的定义如下：

$$\epsilon_s = \phi_V/\phi = c/c_V \tag{6-4}$$

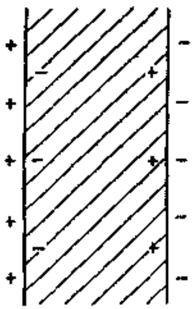
所以，由于在两板間引进了絕緣物質，电場強度便由 E_V 減小到 E，此处

$$E_V = D = \epsilon_s E \tag{6-5}$$

換句話說，在板面上的有效面电荷密度不再是 $q = E_V/4\pi$，而变成 $q' = E/4\pi$，我們可以說，引入电介質相当于把表面电荷密度減少一个量

$$p = q - q' = (E_V/4\pi)(1 - 1/\epsilon_s) = (\epsilon_s - 1)E/4\pi \tag{6-6}$$

所以，在外場作用下，面对着正板的电介質便获得了一个負的感应面电荷密度 P，面对負板的电介質則有正的感应电荷．图 6-1 說明了这种情形．在后面我們将看到，这个結論与电介質的原子解释是一致的．事实上，以后将証明，P 是每单位体积物質中由外場感应产生的电偶极矩；P 称为此物質的**电极化強度**．根据(6-5)和(6-6)我們可以写出：


图 6-1．说明电介質表面上的感应电荷的示意图．

$$D = E + 4\pi P = \epsilon_s E \tag{6-7}$$

关系式(6-6)提供了宏观量 ϵ_s 与介电常数的原子理论之間的联系．实际上，下面将証明，可以用組成电介質的原子及分子的性質来表示 P．

6-2．分子的靜态电子极化率和靜态离子极化率

虽然我們感兴趣的主要是固体的介电性質，但首先来考虑一个簡单得多的問題，即自由原子及自由分子在外电場中的行为，这对我們是有用处的．“自由”一詞是指在一个系統中，例如在低密度的气体中，可以在相当好的近似中略去粒子之間的相互作用．在下面的討論中，一个系統的电偶矩的概念是一个基本的概念．

若从一个共同的原点画出一組矢量 $\boldsymbol{r}_i$，在它們的頂端各有一个电荷元 e_i，这样一个系統的电偶极矩便可定义为

$$M = \Sigma_i e_i \boldsymbol{r}_i \qquad (6\text{-}8)$$

在就整体而言是中性的系統中，即是，若 $\Sigma_i e_i = 0$ 时，人們可以容易地証明 $\boldsymbol{M}$ 与所选取的原点无关（参看习題 6-1）；我們将要討論的仅仅是这种中性的系統．可以举一个例子：两个相距为 d 的电荷 $+e$ 和 $-e$，这样一个系統的电偶极矩为 ed．

在一个自由原子里，沒有外場时，其电荷分布刚好使其偶极矩为零；电子分布的重心与原子核重合．现在考虑一个在静态均匀外电場 $\boldsymbol{E}$ 作用下的原子．作用于正原子核的力正好与作用于电子上的力相反．其結果是，外場傾向于把电子分布的重心同原子核分开．另一方面，电子与原子核之間的吸引力傾向于使此原子的电偶极矩維持在接近于零的状态．所以我們得到一种平衡状态，在这个状态中这个原子具有一个有限的电偶极矩．示意图 6-2 說明了这种情形．因此，所得的电偶极矩，是由于外场使得电子电荷分布相对于原子核产生了弹性位移的結果．这种感应电偶矩可写作

$$\mu_i = \alpha_e E \qquad (6\text{-}9)$$

此处 α_e 称为这个原子的电子极化率．应該指出的是，(6-9)实际上只是对电場強度作級数展开里的第一项．不过，对通常在电介质测量里所用的电場，(6-9) 是一种很好的近似．

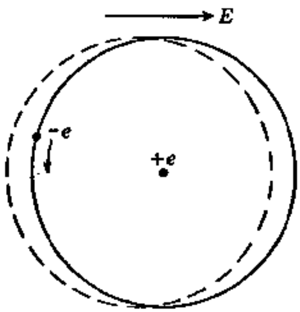


图 6-2．示意图说明，在外場 E 的作用下，一个氫原子中的电子轨道相对于原子核所产生的位移．

为了对 α_e 的大小获得一个概念，可以考虑如下的一个簡化了的模型：設想原子是由带有电荷 Ze 的原子核及均匀分布在半径为 r_e 的球体里的負电荷所組成．若原子核移动了一个距离 d，如图 6-3 所示，恢复力等于負电荷 Zed^3/r^3 对原子核的作用力．平衡

条件便为

$$ZeE = (Ze)^2 d/r^3 \qquad (6\text{-}10)$$

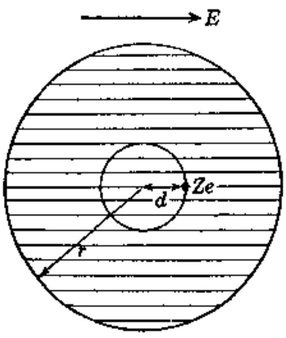


图 6-3. 一个如正文中所描写的简化了的模型,用来估计一个原子中的电子极化率.

由此得到感应的偶极矩为

$$\mu_i = \alpha_e E = Zed = r^3 E \qquad (6\text{-}11)$$

所以,在这个簡单模型中,极化率α_e便等于r^3[1]. 注意,α_e具有体积的量綱. 我們看到,若$r \simeq 10^{-8}$厘米,α_e便約为10^{-24}厘米^3. 所以若外場为 300 伏/厘米,便得$d \simeq 10^{-15}$厘米,这說明对于大多数实际的电場強度,条件$d \ll r$是滿足了的. 也正因为是这样,我們通常只保留 (6-9) 里的第一項. 对于具有多于一个电子的原子,类此的推論仍适用,可以对每一个原子或离子給出某种电子极化率α_e. 显然,一般說来,含有多数电子的原子比含有少数电子的原子傾向于具有較大的极化率. 因为外层电子受原子的束縛沒有內层电子所受的束縛那样強,所以外层电子对α_e的貢献比內层电子的貢献要大些. 与相应的中性原子比較,正离子的极化率就相对地要小些;对負离子而言,結果与此相反. 在表 6-1 里我們列举了一些例子,在别处可以找到較完全的表[2].

在节 6-9 里还要討論极化率与外場頻率的函数关系. 在那里将証明,一直到与紫外光譜相当的頻率,可以視α_e为一常数.

到現在为止,我們只考慮了簡单的原子和离子. 在分子中我

1) 在 N. F. Mott and S. N. Sneddon, *Wave Mechanics and its applications*, Oxford, New York, 1948, p. 166 中可以找到关于用波动力学处理氢原子极化率的资料. 同时参看 H. R. Hassé, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 26, 542 (1930). 二级微扰理论给出 $\alpha_e = 9a_0^3/2 = 0.667\times10^{-24}$ 厘米^3 (a_0 为 H 原子的半径).

2) C. J. F. Böttcher, *Rec. trav. chim.*, 62, 325, 503 (1943); L. Pauling, *Proc. Roy. Soc.* (London), A114, 181 (1927); N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 2d. ed., Oxford, New York, 1948, p. 14.

表 6-1． 一些电子的极化率，单位为 10^{-24} 厘米^3.

（关于碱金屬和卤族离子的各值是别特彻所給的；其它各值则是泡令所給的.）

α_e		α_e		α_e	
He	0.20	Li^+	0.02	F^-	0.85
Ne	0.39	Na^+	0.22	Cl^-	3.00
Ar	1.62	K^+	0.97	Br^-	4.13
Kr	2.46	Rb^+	1.50	I^-	6.16
Xe	3.99	Cs^+	2.42		

們将碰到另外两种可能由外場引起的影响：

1. 分子可能具有能沿外場排列起来的永久偶极矩.

2. 离子之間或原子之間的距离可能受到外場的影响.

例如，在一級近似中可以認为一个如 HCl 的分子包含着两个离子，其永久偶极矩因而等于每个离子的有效电荷乘上两个离子之間的距离．对称的分子如 H_2, CO_2, CCl_4 等显然不会具有永久偶极矩．外电場将傾向于使永久偶极子轉到沿电場的方向，我們称这种作用为取向极化．在节 6-3 中将討論这种极化对一个分子的总极化率的貢献.

在分子及原子中，外場将使电子相对于相应的原子核发生位移．此外，外場也可以在一个分子中引起原子或离子的位移．例如，在一个 HCl 分子中，外場将在某种程度上使离子之間的距离改变，因而引起偶极矩的改变．同样，在如 CCl_4 这类的分子中（沒有永久偶极矩），因为每一个 CCl 集团本身本来是有偶极矩的，故改变 CCl 集团之間的鍵角，便能产生偶极矩．因为这种类型的感应极化是由分子內部的原子位移所引起的，所以称作原子极化或离子极化．在一个分子中由于离子的弹性位移所引起的感应电偶极矩，也可用形式如 (6-9) 的表达式来表示，不过要将 α_e 換成原子极化率 α_a．应該注意的是，α_a 所代表的是这个分子相对于外場而言所有可能取向的平均值．在节 6-9 里将証明，一直到与紅外光譜相当的頻率可以視 α_a 为一常数．对大多数分子而言，α_a 約为 α_e

的百分之十.

总起来說可以得出結論，我們可以用如下三个量来表征一个分子的电学性質：

(a) α_e，表示由于組成原子或离子的电子位移引起的极化率.

(b) α_a，表示由于分子里的原子或离子位移(鍵角改变和原子間距离的改变)引起的极化率.

(c) 一个永久偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$.

6-3. 取 向 极 化

在这一节里我們将考虑在静电場中由于一个分子的永久偶极矩所产生的极化率. 例如，考虑一种包含着許多相同分子的气体，每个分子具有永久偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$. 沒有外場时，这些偶极矩的取向是无規則的，整个气体将不具有合成的偶极矩. 外場 $\boldsymbol{E}$ 将对每个偶极矩产生一个轉矩，使它們傾向于沿着外場的方向排列起来(参看图 6-4). 另一方面，粒子的热运动又与外場的这种使偶极子沿外場排列的影响相对抗，問題于是变成这样：在温度 T 时每个分子偶极矩在外場方向上的平均分量是多少？为了答复这个問題，假定这些偶极子是可以自由轉动的. 于是放在我們面前的便是一个簡单的統計力学問題.

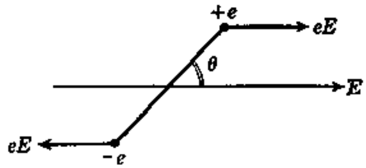


图 6-4. 说明外場作用于一个偶极子的力矩.

让我們把一个偶极子与外場方向的夹角为 90° 时的势能定义为零. 当 $\boldsymbol{\mu}$ 与 $\boldsymbol{E}$ 之間的夹角为 θ 时其势能则等于：

$$-\mu E\cos\theta = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{E} \tag{6-12}$$

按照統計力学，一个偶极子与电場的夹角在 θ 与 $\theta+d\theta$ 之間的几率应比例于

$$2\pi\sin\theta\, d\theta\exp[(\mu E\cos\theta)/kT]$$

此处 $2\pi\sin\theta\, d\theta$ 是在 θ 与 $\theta+d\theta$ 之間的立体角。于是偶极矩沿外場方向的平均分量便等于

$$\mu\langle\cos\theta\rangle=\frac{\int_{\theta=0}^{\pi}\mu\cos\theta\sin\theta\, d\theta\exp[(\mu E\cos\theta)/kT]}{\int_{\theta=0}^{\pi}\sin\theta d\theta\exp[(\mu E\cos\theta)/kT]} \qquad (6-13)$$

为了求出这两个积分，令

$$(\mu E/kT)\cos\theta=x \text{ 及 } (\mu E/kT)=a \qquad (6-14)$$

于是得到：

$$\langle\cos\theta\rangle=\frac{1}{a}\frac{\int_{-a}^{+a}xe^{x}dx}{\int_{-a}^{+a}e^{x}dx}=\frac{e^{a}+e^{-a}}{e^{a}-e^{-a}}-\frac{1}{a}=L(a) \qquad (6-15)$$

函数 $L(a)$ 称为朗之万函数，因为这个公式是朗之万在 1905 年討論順磁性理論时首先推导出来的[3]。在图 6-5 里画出了 $L(a)$ 与 $a(=\mu E/kT)$ 的函数关系。注意，当 a 值很大，即外場很強时，这个函数趋向于飽和值 1，相当于偶极子完全沿外場方向排列起来了的情况，因为此时 $\mu\langle\cos\theta\rangle=\mu$。

只要外場不太強同时温度不太低，我們便可以引用近似 $a\ll 1$、即 $\mu E\ll kT$，使情况大大簡化。在这种情况下朗之万函数 $L(a)=a/3$，于是

$$\mu\langle\cos\theta\rangle=(\mu^2/3kT)E \quad \text{若 } \mu E\ll kT \qquad (6-16)$$

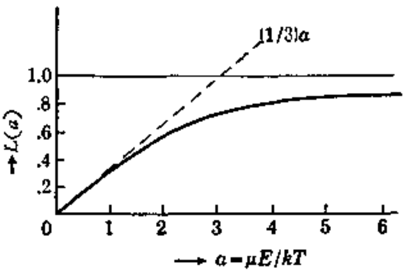


图 6-5. 朗之万函数 $L(a)$。当 $a\ll 1$ 时，斜率为 1/3。

为了説明(6-16)所包含的条件，可以举出下面的例子。考虑一个每厘米 3000 伏的外場，一个分子的偶极矩的数量級是一靜电单位的电荷乘上 10^{-8} 厘米，即是

3) P. Langevin, *J. Physique*, **4**, 678 (1905).

10^{-18} cgs 单位[4]、所以 $\mu E \simeq 10^{-17}$ cgs 单位．另一方面，在室温时的 kT 数量級是 10^{-14} 尔格，在这个例子中，上述条件肯定是滿足了的．在这个例子中只是在 1°K 附近才可能达到飽和．可以提到的是，用量子力学处理这个問題所得的結果与此处得到的結果基本上相同[5]．

分子中存在着电偶极矩，这是首先由德拜在 1912 年提出的[6]；这个观念对我們目前关于电介质的了解以及关于分子結构的知識有很大的貢献．我們現在就来看一看，在电介质的宏观描述中是如何引入每个分子的 α_e, α_a 及 μ 各量的．

6-4. 气体的静态介电常数

現在，我們已可以对气体的靜态介电常数提出一种原子的解释．假定单位体积內的分子数足够少，于是可以忽略分子之間的相互作用．在这种情形下，我們可以認为作用于某一分子处的力在相当好的近似中等于外場 $\boldsymbol{E}$．假定这种气体在单位体积內含有 N 个分子，便可用一个电子极化率 α_e，一个原子极化率 α_a 以及一个永久偶极矩 μ 来表征这些分子的特性．可以根据前两节的討論断定，由于外場 $\boldsymbol{E}$ 作用的結果，在单位体积內便存在着一个合成的偶极矩

$$\boldsymbol{P} = N(\alpha_e + \alpha_a + \mu^2/3kT)\boldsymbol{E} \tag{6-17}$$

注意，因为 α_e, α_a 基本上与温度无关，只有永久偶极矩才能作出与温度有关的貢献．若将这种气体充滿在面积为 A、間距为 d 的两块电容板之間，则两板之間的总偶极矩将等于

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{P}Ad$$

这个簡单关系立即指出，如在节 6-1 中所討論过的一样，若假定在面对电容板的边界面上有一感应表面电荷密度 P，則可以得到相

4) 10^{-18} 靜电单位厘米称作一个"德拜单位"．

5) 参看，例如，P. Debye, *Polar Molecules*, Dover, New York, 1945.

6) P. Debye, *Phys. Z.*, **13**, 97 (1912).

同的总偶极矩. 故此处所引入的单位体积内的偶极矩 P 这个量，与节 6-1 里引入的代表在电介質与电容板交界面上的感应电荷密度 P 那个量是完全相同的. 所以，联合(6-17)和(6-6)，立即得到一种气体的静态介电常数的德拜公式[6]:

$$\epsilon_s - 1 = 4\pi P/E = 4\pi N(\alpha_e + \alpha_a + \mu^2/3kT) \qquad (6\text{-}18)$$

作为应用这个公式的一个例子，我們在图 6-6 中画出了某些气态有机物质的介电常数与温度的关系[7]. 注意，我們是将($\epsilon_s - 1$)对絕对温度的倒数作图的，得到的結果是几条直綫，与公式(6-18)吻合. 从这些直綫的斜率以及单位体积内的分子数，便可得到偶极矩 μ. 同时，根据将这些直綫延长后与纵坐标的交点，可以算出($\alpha_e + \alpha_a$). 偶极矩的測定对我們关于分子結构的知識作过很大的貢献. 例如，按照图 6-6，CCl_4 和 CH_4 沒有永久偶极矩，与这些分子的对称結构是吻合的. 类此，H_2O 具有 1.84德拜单位的永久偶极矩而 CO_2 沒有偶极矩的事实，說明 CO_2 必定具有綫型結构，而 H_2O 的两个 OH 鍵相互之間的夹角必定不是 180°[8].

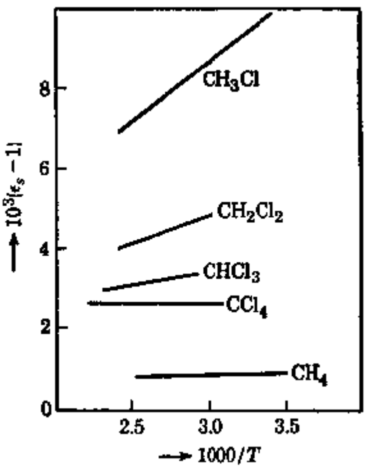


图 6-6. 某些蒸汽的静态介电常数随温度而改变.[取自 Sänger，参考[7]]

6-5. 洛伦兹內場

固体和液体的电介質理論比气体的理論要复杂多了. 在气体

---

7) R. Sänger, *Phys. Z.*, **27**, 556 (1926).

8) 关于大量分子的偶极矩的列表，参看，例如 O. Fuchs and K. L. Wolf, *Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik*, Vol. 6, Leipzig, 1935 中关于电介质极化的文章.

里，我們可以假定作用于粒子上的力在相当好的近似上等于外加电場 $\boldsymbol{E}$. 然而，在固体和液体里，一个給定的分子或原子不仅受到外場作用，而且也受到由于其它的粒子的偶极矩所产生的場的作用。由于庫伦力的作用是长程的，我們不能再把其它偶极矩的貢献忽略. 所以在固体及液体电介質理論里的中心問題，是計算在某一給定原子位置处的場. 我們称这个場为內場或局部場，它与外加电場是不同的.

洛伦茲建議了如下的方法来計算內場[9]： 在电介質里以必須計算其局部場的原子为中心选取一个小的球形区域(参看图6-7). 若选取球的半径足够大，我們可以把球外的区域当作是介电常数为 ϵ_r 的連續体. 然而，在球內的区域則必須考虑該物質的具体結构. 在这个原子处的內場将包括如下的貢献:

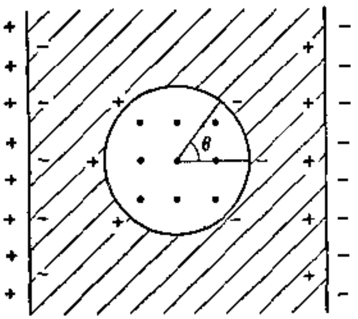


图 6-7. 示意图说明正文中所描述的內場計算.

(i) 板面上电荷密度的貢献，給出 $4\pi q = D$.

(ii) 在电介質与电容板交界面上的感应电荷，按节 6-1，对場強度的貢献为 $-4\pi P$.

(iii) 在球面上的感应电荷的貢献.

(iv) 在球內区域的所有原子的原子偶极矩的貢献.

在計算貢献(iii)时，我們首先注意到，由于問題的对称性，我們只要計算与 $\boldsymbol{E}$ 平行的分量. 在球的內表面上选取一个面积为 $2\pi R^2 \sin\theta\, d\theta$ 的环. 表面电荷密度与角度 θ 有关，并且等于 $-P\cos\theta$. 于是这个环上的电荷为 $-P\cos\theta\, 2\pi R^2 \sin\theta\, d\theta$，使得在中心平行于 $\boldsymbol{E}$ 的庫伦場等于

9) H. A. Lorentz, *The Theory of Electrons*, Teubner, Leipzig, 1909, Sec. 117.

$$\frac{P\cos^2\theta\cdot 2\pi R^2\sin\theta\, d\theta}{R^2} \tag{6-19}$$

所以貢献(iii)等于

$$-2\pi P\int_{+1}^{-1}\cos^2\theta d(\cos\theta)=(4\pi/3)P \tag{6-20}$$

暂且用 E_4 代表貢献(iv). 若滿足某些对称条件时，这种貢献将等于零,在这种情形下內場便决定于

$$E_i = D - 4\pi P + 4\pi P/3 = E + 4\pi P/3$$

或

$$E_i=\frac{\epsilon_s+2}{3}E \quad 若\ E_4=0 \tag{6-21}$$

通常称这个場为洛伦兹場；它总是比外加場 E 大. 为了研究是不是 $E_4=0$, 我們可以进行推証如下. 令球形区里的原子的坐标为 x_k, y_k, z_k; 其偶极矩的分量为 μ_{kx}, μ_{ky}, μ_{kz}. 則沿 $\boldsymbol{E}$ 方向的 E_4 貢献可写作

$$E_4=\sum_k\left(\mu_{kx}\frac{3x_k^2-r_k^2}{r_k^5}+\mu_{ky}\frac{3x_k y_k}{r_k^5}+\mu_{kz}\frac{3x_k z_k}{r_k^5}\right) \tag{6-22}$$

作为一个例子，我們考虑一个由相同原子組成的簡单立方晶格,外場方向与一个立方边吻合. 考虑到問題的对称性,故对所有的原子，μ_{kx} 都相等,而且 $\mu_{ky}=\mu_{kz}=0$. 更进一步，对于球内区域中的原子，

$$\sum_k x_k^2=\sum_k y_k^2=\sum_k z_k^2=\sum_k r_k^2/3 \tag{6-23}$$

很明显,在簡单立方晶格中，(6-22) 等于零;并且若我們接受点状偶极子的假設,则 (6-21) 成立. 我們将让讀者去証明，对 *b.c.c.*, *f.c.c.*, 以及如 NaCl 的晶格，(6-22) 也等于零. 应該着重指出的是，(6-21) 并不是对所有的立方晶体都成立. 例如在具有立方对称性的鈦酸鋇中，Ti^{4+} 离子包围氧离子的方式使得在氧离子处它們对(6-22)的貢献并不等于零[10]. 所以在应用(6-21)时必須特别

10) 关于这种物质的介电性质的討论,参看第八章.

仔細;要在上述这个特殊的問題中計算 E_4 时，則应該从(6-22)开始[11]. 从上面的討論里可以明显地看出,一般說来，在給定一种晶体里的每一类原子都有着各自的內場，因为不同原子的周围环境一般是不同的. 所以在原子类型为 1,2，等等处的內場,可以写成下面的形式

$$E_{i1} = E + \gamma_1 P;\ E_{i2} = E + \gamma_2 P,\ \text{等等} \qquad (6\text{-}24)$$

此处的这些 γ 为內場常数. 只是当的确 $E_4 = 0$ 时我們才得到 $\gamma = 4\pi/3$. 繆勒計算了四方晶系及簡单六方晶系的內場[12].

即令晶体的对称性使得(6-21)可以成立,也并不說明洛伦兹場将給出与实驗吻合的結果. 这可能是因为原子之間有了迭交，也因为距离只是几个埃的各原子所产生的偶极子場远非是均匀的[13]. 在后一情况中,是否可以利用关系式

$$\mu_i = \alpha E_i \qquad (6\text{-}25)$$

并按在下节中要介紹的理論方法来計算中心原子处的感应偶极矩,是值得怀疑的.

作为題外話値得提到的是,在文献里将(6-21)用于极化液体电介質时引起了极大的混乱. 直到 1936 翁薩格才指出,不能将內場当作是使偶极子取向的作用場[14]. 理由是这样的，內場的一部分是由偶极子的“反作用場”产生的;而反作用場的方向与偶极子本身的方向相同,所以在使偶极子取向的作用中是无效的.（参看习題 6-6）

6-6. 固体的静态介电常数

从前面各节的討論里可以明显地看出，一般可以把电介質的

11) 关于 E_4 的推广了的表达式以及对 $BaTiO_3$ 的应用参看 J. H. van Santen and W. Opechowski, *Physica*, **14**, 545 (1948).

12) H. Mueller, *Phys. Rev.*, **47**, 947 (1935); **50**, 547 (1936).

13) 参看 N. F. Mott and R. W. Gurney, *op. cit.*, p. 16.

14) L. Onsager, J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936); 同时参看 C. J. F. Böttcher, *Physica*, **9**, 937 (1942); A. J. Dekker, *Physica*, **12**, 209 (1946); D. G. Frood and A. J. Dekker, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1030 (1952).

极化強度 P 当作是三种貢献的总和.

$$P = P_e + P_a + P_d \quad (6-26)$$

此处下标 e、a、d 分别代表电子的、原子的、以及偶极子的极化. 这样便提供了一种基础把电介質分成三类:

(i) $P_a = P_d = 0$, 于是 $P = P_e$ 的物質,

(ii) $P_d = 0$ 及 $P = P_e + P_a$ 的物質,

(iii) 所有三种貢献都不等于零的物質.

虽然由于不能采用洛伦兹公式(6-21), 內場的計算通常是很复杂的,但是就固体而論, 对上述的几种情况, 仍然可以作一些説明.

(i) 完全由电子位移产生静态极化的物質,必然是元素,例如金刚石. 若我們假定形式如(6-24)的內場,则从

$$P_e = N\alpha_e E_i = (\epsilon_s - 1)E/4\pi \quad (6-27)$$

便得到如下的介电常数:

$$\epsilon_s - 1 = 4\pi N\alpha_e/(1 - N\gamma\alpha_e) \quad (6-28)$$

此处N代表单位体积內的原子数. 在洛伦兹內場表达式(6-21)适用的特殊情形中, $\gamma = 4\pi/3$. 通常把所得表达式写成克劳修斯-莫索提公式的形式,即是将(6-24)代入(6-27)得到:

$$(\epsilon_s - 1)/(\epsilon_s + 2) = (4\pi/3)N\alpha_e \quad (6-29)$$

测量介电常数与单位体积內原子数的函数关系,对(6-28)或(6-29)的正确性提供了主要的实驗检驗. 所以过去大多数实驗只是将此式应用于气体. 对于固体元素,理应改变温度来使N改变,N改变的范围自然是非常有限的. 对于如金鋼石或者其他可以归入这一类电介質的固体,我們不知道有任何这类的测量.

应該提到的是,对于所考虑的这类物質而言,介电常数等于折射率的平方,即 $\epsilon_s = n^2$. 其理由是, 如在节 6-9 里将解释的一样, 即令頻率是在可見光譜范围以內, α_e 仍是一常数. 怀特海德和哈凯特[15] 在金鋼石中用实驗証实了这种关系. 金鋼石的介电常数为

15) S. Whitehead and W. Hackett, *Proc. Phys. Soc.* (London), **51**, 173(1939).

5.68±0.03.

(ii) 一般說来,包含多于一种原子但沒有永久偶极矩的固体,将显示电子的极化以及原子或离子的极化. 就此方面而論特別值得提到的是如碱金属卤化物的离子晶体. 例如,考虑在靜态外电場 E 作用下的 NaCl 晶体. 除开在离子中相对于原子核的电子位移以外,正离子晶格将傾向于作为一个整体相对于負离子晶格而运动. 所以,可以預期总极化的相当大一部分是由离子的位移貢献的(P_a). 若靜态介电常数的定义为

$$P_e + P_a = (\epsilon_s - 1)E/4\pi \tag{6-30}$$

同时"高頻介电常数" ϵ_0 的定义为

$$P_e = (\epsilon_0 - 1)E/4\pi \tag{6-31}$$

(对于可見光而言"高頻介电常数"等于折射率的平方;对于这种頻率,离子的位移跟不上外場的变动,所以 $\epsilon_0 = n^2$ 只是对 P_e 的量度)根据对两种靜态介电常数值的比較可以明显地看出,情形的确如預期的一样. 作为示范我們在表 6-2 里列举了碱金属卤化物的

表 6-2. 碱金属卤化物的靜态介电常数和高頻介电常数

	ϵ_s	$\epsilon_0 = n^2$		ϵ_s	$\epsilon_0 = n^2$
LiF	9.27	1.92	KF	6.05	1.85
LiCl	11.05	2.75	KCl	4.68	2.13
LiBr	12.1	3.16	KBr	4.78	2.33
LiI	11.03	3.80	KI	4.94	2.69
NaF	6.0	1.74	RbF	5.91	1.93
NaCl	5.62	2.25	RbCl	5.0	2.19
NaBr	5.99	2.62	RbBr	5.0	2.33
NaI	6.60	2.91	RbI	5.0	2.63

ϵ_s 和 ϵ_0 值[16]. 所以对这些化合物而言,P_a 差不多是 P_e 的两倍或三倍. 然而,在非离子型的化合物中,P_a 通常只是 P_e 的一个較小

16) 关于一些其他的离子晶体,参看,例如,N. F. Mott and R. W. Gurney, 前引著作 p. 12.

的分数.

让我們現在来研究一下，用一种簡单的理論是否能解释所观察到的靜态介电常数与高頻介电常数之間的差异. 在靜电場 E 的作用下，若正离子和負离子分别获得感应偶极矩 μ_+ 和 μ_-. 并且假定正离子晶格相对于負离子晶格移动了一个距离 x. 因为与晶格常数相比 x 是很小的,故可以用一个点状偶极矩 ex 来代表在每个正离子位置的原子极化. 单位体积内的总电偶极矩便是

$$P = N(\mu_+ + \mu_- + ex) = (\epsilon_s - 1)E/4\pi \qquad (6\text{-}32)$$

此处 N 代表每单位体积内的离子对的数目. 我們可以暂且假定在正离子位置的內場与在負离子位置的內場是相等的,并用 E_i 来代表. 于是我們可以写出

$$\mu_+ = \alpha_{e+}E_i \text{ 和 } \mu_- = \alpha_{e-}E_i \qquad (6\text{-}33)$$

此处 α_+ 和 α_- 分别代表正离子和負离子的电子极化率. 求离子位移 x 时应該記得的是,在一个正离子上，平衡状态决定于，由电場产生的作用力和由晶格变形产生的恢复力两者相等. 若用 fx 来代表恢复力,此处 f 是恢复力常数,于是

$$eE_i = fx \text{ 即 } x = eE_i/f \qquad (6\text{-}34)$$

从后面的三个方程式可以推出

$$\epsilon_s - 1 = 4\pi N(\alpha_{e+} + \alpha_{e-} + e^2/f)E_i \qquad (6\text{-}35)$$

若假定 E_i 由洛伦兹公式(6-21)所給定,則可重写上面的表达式作

$$(\epsilon_s - 1)/(\epsilon_s + 2) = \left(\frac{4\pi}{3}\right)N(\alpha_{e+} + \alpha_{e-} + e^2/f) \qquad (6\text{-}36)$$

这个公式与克劳修斯-莫索提方程(6-29)类似,不过多了与离子弹性位移相联系的一項 e^2/f. 为了研究(6-36)是不是能够满意地描写碱金属卤化物,在 ϵ_s 和由(6-31)所决定的高頻介电常数 ϵ_0 之間建立一个方程式,是較为便利的. 所以若仅仅只有电子的极化,这就是我們用可見光测量折射率时的情形 ($\epsilon_0 = n^2$), 同时又假定洛伦兹公式是适用的,我們便得

$$P_e = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} E = N(\alpha_{e+} + \alpha_{e-}) \frac{\epsilon_0 + 2}{3} E \qquad (6\text{-}37)$$

将这个式子里的因子$N(\alpha_{e+} + \alpha_{e-})$代入(6-36)，便得到 ϵ_s 和 ϵ_0 之間的关系式如下：

$$(\epsilon_s - 1)/(\epsilon_s + 2) = (\epsilon_0 - 1)/(\epsilon_0 + 2) + (4\pi/3)Ne^2/f \quad (6\text{-}38)$$

代入由压縮系数的数据及波恩晶格理論所得的 f 值，可以核对这个关系式. 其結果是，測量出来的 ϵ_s 和 ϵ_0 值并不能很好地滿足(6-38). 这說明洛伦兹內場公式并不能正确的代表实际情况. 事实上，公式

$$\epsilon_s - \epsilon_0 = \frac{4\pi Ne^2/f}{1 - 4\pi Ne^2/3f} \qquad (6\text{-}39)$$

似乎与实驗吻合得更好一些. 这个公式首先由侯靳达耳[17]导出，他对于正离子和負离子位置的內場作了特殊的假定. 从上面的討論里可以明显地看出，关于如碱金屬卤化物这种簡单晶体的静态介电常数的理論，还沒有达到完全滿意的地步，主要是由于在定量計算內場时遇到了困难.

可以在此处提到的是，恢复力常数 f 以及正离子和負离子的質量决定了与晶格振动相联系的紅外光頻率. 所以可以用晶格的紅外光吸收頻率来表达这个差 $(\epsilon_s - \epsilon_0)$[18]. 弗月利什在所著电介質理論 (H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Oxford, New York, 1949, Sec. 18)一书里討論了关于这个問題的最近发展.

(iii) 在包含着具有永久电偶极矩分子的物質里，总极化由三种貢献組成，

$$P = P_e + P_a + P_d \qquad (6\text{-}40)$$

此处 P_d 相当于偶极子的貢献. 对于偶极子固体并不存在一般的定量理論，因为首先将碰到如在 (ii) 里所碰到的計算內場的困难，其次，在这类固体里，偶极子或者完全不能轉动或者只能在某种范

17) K. Hojendahl, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab*, **16**, No. 2 (1938).

18) B. Szigeti, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 155(1949); *Proc. Roy. Soc.*(London), **A204**, 51 (1950).

围内轉动. 所以只能作一些定性的說明. 让我們举出一种特性比較簡单的偶极子固体作为例子,在图 6-8 里我們画出了对$C_6H_5NO_3$(硝酸苯)測量出来的介电常数与温度的关系[19]. 可以看到,在溶点附近介电常数有大幅度的增加. 可以訒为这是一种标志,說明,在固态时偶极子不能自由轉动, P_d 基本上等于零; 在液态时偶极子有可能沿电場的方向排列了, 于是上述 ϵ 值的增加是由这些現在可以自由轉动了的偶极子所决定的. 如根据(6-16)可以了解的一样, ϵ 值在此后緩慢地減小是由于粒子的热运动所引起的結果.在其他的情况中, ϵ 的特性可以复杂得多,图 6-9 示范說明了这样一

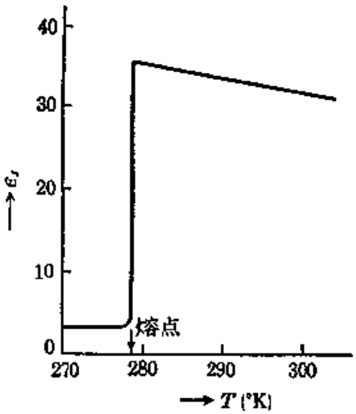


图 6-8. 硝酸苯的靜电介电常数与温度的关系. [取自 Smyth and Hitchcook, 参考 20]

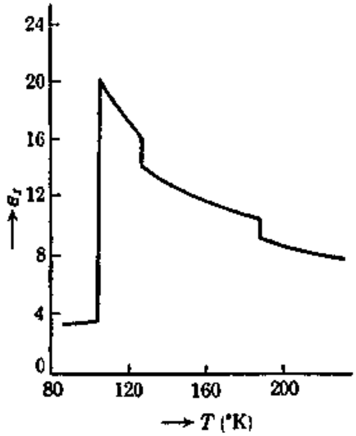


图 6-9. 硫化二氫的介电常数与溫度的关系. [取自 Smyth and Hitchcook, 参考 20]

种情况,該图代表 H_2S 的 ϵ 对 T 的作图[20]. H_2S的溶点是 187.7°K. 在此情形中,看来是偶极子在103.5°K以下被"冻結"了;在103.5°K处,晶体結构以某种方式发生了改变使得偶极子集团可以轉动了;当温度进一步上升时, 由于热运动增加的結果, 介电常数便減小

19) C. P. Smyth and C. S. Hitchcook, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1830 (1933).
20) C. P. Smyth and C. S. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1296 (1933); **56**, 1084 (1934).

了. 显然其他的改变主要只影响物质的密度，即是在这些轉換温度处N减小了.

部分 B 交变場

6-7. 复介电常数及介电損失

一种电介质在交变場的作用下，电极化強度P及电位移D均将随时間作周期性的变动. 不过，一般說来，相对于E而言P和D都将有一相角落后. 例如，若

$$E = E_0 \cos \omega t \tag{6-41}$$

则有

$$D = D_0 \cos(\omega t - \delta) = D_1 \cos \omega t + D_2 \sin \omega t \tag{6-42}$$

此处δ即上述的相角. 显然，

$$D_1 = D_0 \cos \delta \text{ 及 } D_2 = D_0 \sin \delta \tag{6-43}$$

对大多数电介质而言，D_0与E_0成比例，不过其比D_0/E_0一般說来与頻率有关. 为了描写这种情形，可以引入两个与頻率有关的介电常数:

$$\left.\begin{aligned} \epsilon'(\omega) = D_1/E_0 = (D_0/E_0)\cos \delta \\ \epsilon''(\omega) = D_2/E_0 = (D_0/E_0)\sin \delta \end{aligned}\right\} \tag{6-44}$$

通常又便利地将这两个常数合并起来写成一个复介电常数,

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \tag{6-45}$$

因为若将D和E都写成复量，可以容易地証明，两者之間的关系即为

$$D = \epsilon^* E_0 e^{i\omega t} \tag{6-46}$$

我們注意到，按照(6-44)就应該有一个关系式

$$\tan \delta = \epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega) \tag{6-47}$$

因为ϵ'和ϵ''两者都与頻率有关，故相角δ是与頻率有关. 現在我們将証明，在电介質里通过热的形式所消耗的能量与ϵ''成比例. 因为电容器里的电流強度等于

$$I=\frac{dq}{dt}=\frac{1}{4\pi}\cdot\frac{dD}{dt}=\frac{\omega}{4\pi}(-D_1\sin\omega t+D_2\cos\omega t) \qquad (6\text{-}48)$$

此处利用了(6-1)和(6-42)；q 是电容板上的表面电荷密度．在单位电介质里每秒間所消耗的能量是

$$W=\frac{\omega}{2\pi}\int_0^{2\pi/\omega}IE\,dt \qquad (6\text{-}49)$$

将(6-48)和(6-41)代入(6-49)可以容易地証明，含有 D_1 的积分等于零，剩下来的不为零的部分使我們得到

$$W=(\omega/8\pi)D_2E_0=(\omega/8\pi)E_0^2\epsilon'' \qquad (6\text{-}50)$$

所以能量損失与 $\sin\delta$ 成正比；为此，我們称 $\sin\delta$ 为損失因子而称 δ 为損失角[21].

6-8. 介电損失与弛豫时間

让我們考虑在靜場里的一种电介質，其总极化強度 P_s 包括三种貢献，

$$P_s=P_e+P_a+P_d \qquad (6\text{-}51)$$

当此物質突然受到靜态外場的作用时，一般說来要經过某一段时間后 P 才能达到其最终值．在本节里，我們假定 P_e 和 P_a 值是在瞬时間內就达到了的，也就是說，我們只考虑比紅外頻率低得多的頻率．使 P_d 达到其靜态值的时間与温度、物質的化学組成、及其物理状态有关，可以在若干天到 10^{-12} 秒的范围內变动．

首先，我們将在假定可以定义一个弛豫时間的基础上对瞬变效应作一宏观的描述；然后进行考虑交变場的情况．若 P_{ds} 代表在靜电場 E 作用了很长时間之后所获得的 P_d 的飽和值．假定加了外場后与时間有关的 P_d 值决定于

$$P_d(t)=P_{ds}(1-e^{-t/\tau}) \qquad (6\text{-}52)$$

于是

$$dP_d/dt=(1/\tau)[P_{ds}-P_d(t)] \qquad (6\text{-}53)$$

---

21) 人們常常称 $\tan\delta$ 为損失因子；只是对小值 δ 而言这才是正确的，此时 $\tan\delta\approx\approx\sin\delta\approx\delta$.

用此式可以导出关掉外場后出現的衰減中熟知的比例因子 $e^{-t/\tau}$. 在交变場为 $E = E_0 e^{i\omega t}$ 的情形中，只要作如下的改变則可采用(6-53)：用时間的函数 $P_{ds}(t)$来代替 P_{ds}，$P_{ds}(t)$ 代表靜場等于瞬时值 $E(t)$ 时将获得的 P_d 的飽和值．所以在交变場的情况中我們将采用微分方程[22]

$$dP_d/dt = (1/\tau)[P_{ds}(t) - P_d] \tag{6-54}$$

現在，我們最后的目的是用频率 ω 同弛豫时間 τ 来表示介电常数的实部同虛部．为此目的，我們定义"瞬时"介电常数 ϵ_{ea} 为

$$P_e + P_a = \frac{\epsilon_{ea} - 1}{4\pi} E \tag{6-55}$$

于是我們可以写出

$$P_{ds} = P_s - (P_e + P_a) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_{ea}}{4\pi} E \tag{6-56}$$

此处 ϵ_s 是靜态介电常数．将 P_{ds} 代入(6-54)便得

$$\frac{dP_d}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_{ea}}{4\pi} E_0 e^{i\omega t} - P_d\right) \tag{6-57}$$

解出此方程,我們得到

$$P_d(t) = Ce^{-t/\tau} + \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\epsilon_s - \epsilon_{ea}}{1 + i\omega\tau} E_0 e^{i\omega t} \tag{6-58}$$

第一項是我們在此不感兴趣的瞬变項．总极化強度也是时間的函数,并由 $P_e + P_a + P_d(t)$所决定．所以,我們得到电位移

$$D(t) = \epsilon^* E(t) = E(t) + 4\pi P(t) \tag{6-59}$$

此处 ϵ^* 是复介电常数．根据最后的两个方程,并根据定义 $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$，結果得到如下的表达式:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{ea} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{ea}}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{6-60}$$

---

22) 关于这种步驟的正确性的证明，参看，例如，M. Gevers, *Philips Research Repts.*, **1**, 279, 298 (1946); M. Gevers and F. K. Du Pré, *Trans. Faraday Soc.*, **42A**, 47 (1946).

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_{ea})\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{6-61}$$

通常称这些方程为德拜方程. 在图 6-10 里画出了 ϵ' 和 ϵ'' 各量与 $\omega\tau$ 的函数关系. 我們看到，按(6-50)比例于 ϵ'' 的介电損失在 $\omega\tau=1$，即在角頻率等于 $1/\tau$ 处有一极大値. 同时，当頻率比 $1/\tau$ 小得相当多时，介电常数的实部 ϵ' 变成与静态介电常数相等. 所以，在这种頻率范围內，損失等于零，偶极子对极化作出全部貢献. 另一方面，当頻率比 $1/\tau$ 大时，偶极子跟不上电場的变动，介电常数 ϵ' 則接近于 ϵ_{ea}.

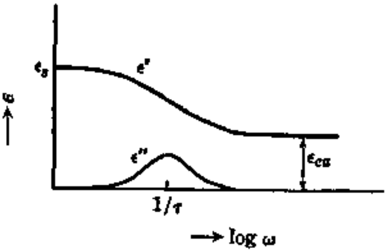


图 6-10. 在一种具有一单个弛豫时间的电介质中，德拜曲线 ϵ' 和 ϵ'' 与频率的关系.

可以在此提出的一个問題是，按什么样的物理模型实际上能推出上述的唯象理論. 我們将在此討論一个特殊的模型作为例子，即是，在一种固体里，某些正离子可以有两个相距为 $2a$ 的平衡位置. 为簡单計将假定，如图 6-11 所示，連接 A 和 B 两个位置的直綫与外場的方向平行. 我們可以假定，只要沒有外場，这个离子在 A、B 两个位置的能量是相等的，所以沒有外場时，在 A 位置的离子数同在 B 位置的离子数是一样多的. 若我們假定在沒有外場时在两个位置之間的能量势垒为 ϕ，根据統計力学，一个离子每秒从 A 位置跳到 B 位置的几率应为如下的形式，

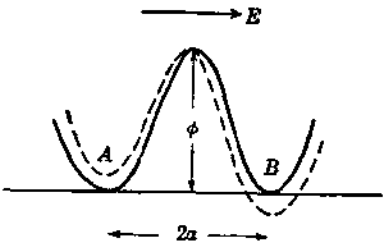


图 6-11. 实曲线代表沒有外場时一个正离子的势能；若外場为 $\boldsymbol{E}$，则得虚曲线.

$$p_0 = \nu\exp(-\phi/kT) \tag{6-62}$$

此处 v 为一频率因子，其数量級为每秒 10^{12}. 所以，沒有外場时离子将在 A 位置和 B 位置之間連續不断地改变位置，但平均說来，在每单位体积中，在 A 位置和 B 位置将各有 $N/2$ 个离子，N 为单位体积內的离子总数。

現在設想沿图 6-11 中所标明的方向突然加上靜电場 E. 于是在 A 位置的粒子受到的势垒为 $(\phi - eaE)$，而在 B 位置的粒子受到的势垒則为 $(\phi + eaE)$；所以离子偏向于在 B 位置而不在 A 位置。显然，在平衡时，$A \to B$ 跃迁的粒子数应該和 $B \to A$ 跃迁的粒子数一样多，所以

$$N_{a\infty} p_0 \exp(eaE/kT) = N_{b\infty} p_0 \exp(-eaE/kT) \qquad (6\text{-}63)$$

或者

$$N_{a\infty} P_{ab} = N_{b\infty} P_{ba}$$

此处 $N_{a\infty}$ 和 $N_{b\infty}$ 分别代表在外場 E 的作用下在 A 位置和 B 位置的粒子数的平衡值. 让我們考虑从初态 $N_{a0} = N_{b0} = N/2$ 到粒子数分别为 $N_{a\infty}$ 和 $N_{b\infty}$ 的終态之間的过渡現象. 我們特别对 $(N_b - N_a)$ 与时間的相依关系感兴趣，因为由 $(N_b - N_a)$ 所引起的每单位体积內的偶极矩为

$$P_d = (N_b - N_a)ea \qquad (6\text{-}64)$$

在某一特殊瞬間，我們具有

$$\left.\begin{aligned} dN_a/dt &= -N_a P_{ab} + N_b P_{ba} \\ dN_b/dt &= N_a P_{ab} - N_b P_{ba} \end{aligned}\right\} \qquad (6\text{-}65)$$

記住 $N_a + N_b = N$，将此两式相减便能写出

$$(d/dt)(N_b - N_a) = -(P_{ab} + P_{ba})(N_b - N_a) + (P_{ab} - P_{ba})N \quad (6\text{-}66)$$

現在我們可以假定当外場不是太大使得 $eaE \ll kT$ 时；于是，

$$P_{ab} = P_0 \exp(eaE/kT) \approx P_0(1 + eaE/kT)$$

与此类似

$$P_{ba} \approx P_0(1 - eaE/kT)$$

所以(6-66)变成

$$(d/dt)(N_b - N_a) = -2P_0(N_b - N_a) + 2P_0 NeaE/kT \quad (6\text{-}67)$$

用上述的起始边界条件，这个方程的解是

$$N_b - N_a = \frac{NeaE}{2kT}(1 - e^{-2p_0t}) \tag{6-68}$$

根据(6-64)和(6-68)便得到由于这种机制所产生的极化率为

$$P_d(t) = \frac{Ne^2a^2E}{2kT}(1 - e^{-t/\tau}),\ 此处\ \tau = \frac{1}{2P_0} \tag{6-69}$$

注意，这个方程的形式与(6-52)相同，而(6-52)是导出德拜方程的基础．所以弛豫时間等于沒有外場时每单位时間内跳跃几率的倒数．同时注意到，在这一类的机制中，弛豫时間随温度增加而減小，飽和极化強度也是如此．值得注意的是，在恆定频率但在不同温度下測量 ϵ' 和 ϵ'' 量时，将得到結果如图 6-12 所示的曲綫．

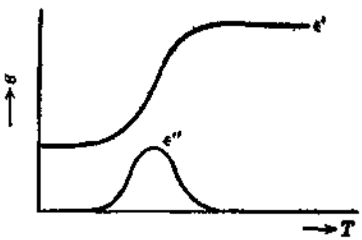


图 6-12． 在给定频率处，根据教材中所讨论的模型所预期的介电常数与温度的函数关系．

关于可以导出德拜方程的其他模型，可以參看弗月利什所著书（前已列举）的第十一节．应該指出的是，为了要解释介电損失的实驗結果，常常要求的不是如上面討論中所假設的单个弛豫时間，而是一个弛豫时間的分布函数．于是我們可以用下列方程来代替(6-60)和(6-61)，

$$\left.\begin{aligned} \epsilon' &= \epsilon_{\infty} + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\int_0^\infty \frac{F(\tau)d\tau}{1+\omega^2\tau^2} \\ \epsilon'' &= (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\int_0^\infty \frac{F(\tau)\omega\tau\, d\tau}{1+\omega^2\tau^2} \end{aligned}\right\} \tag{6-70}$$

此处 $F(\tau)$ 为弛豫时間的分布函数，并滿足条件

$$\int_0^\infty F(\tau)d\tau = 1 \tag{6-71}$$

关于进一步的詳細情形可以参考文献[23][24]．

6-9. 电子极化及光吸收的經典理論

在节 6-2 里引入了由电子和离子的弹性位移所引起的靜态极化率的概念．在本节里我們将討論在交变場里这种极化現象的經典理論．根据公式 (6-10) 可以很明显地看出,决定位移的恢复力在一級近似上应与位移本身成比例．于是将以一个諧振子的模型为基础来进行討論．一个电荷为 e、質量为 m 并受弹性力束縛的粒子,在交变場 $E_0e^{i\omega t}$ 里,控制它的运动的微分方程可以写作

$$m\frac{d^2x}{dt^2}+m\gamma\frac{dx}{dt}+m\omega_0^2x=eE_0e^{i\omega t} \tag{6-72}$$

此处，ω_0 为此粒子的自然角頻率；$\omega_0=(f/m)^{\frac{1}{2}}$；$f$ 是恢复力常数；方程式左边的第二項是一个阻尼項，产生这一項的原因是：由于加速的結果粒子将放出輻射[25]．这个強迫阻尼振动方程的解为

$$x(t)=\frac{e}{m}\cdot\frac{E_0e^{i\omega t}}{\omega_0^2-\omega^2+i\gamma\omega} \tag{6-73}$$

我們首先注意到,在靜电場里,即 $\omega=0$ 时,这个方程立即变成

$$x=eE/m\omega_0^2$$

或 (6-74)

$$\alpha_s=ex/E=e^2/m\omega_0^2,\ 若\ \omega=0$$

此处 α_s 是与受弹性力束縛着的粒子相联系的靜态极化率．若令 e 和 m 分别为电子的电荷和質量，这个表达式便相当于某个电子对电子极化率的貢献．我們在节 6-2 里已看到，电子极化率的数

23) 关于一篇綜论,参看 M. Gevers, *Philips Research Repts.*, **1**, 279,298 (1946)；同时参看 M. Gevers and F. K. Du Pré, *Trans. Faraday Soc.*, **42A**, 47 (1946).

24) 关于碱金屬卤化物中由肖特基缺陷及双价杂质所引起的介电损失，参看 R. G. Breckenridge, *J. Chem. Phys.*, **16**, 959 (1948); 18, 913 (1950)；同时参看他在 W. Shockley (ed.), *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Wiley, New York, 1952 一书中的文章.

25) 关于由加速度导出一项与 dx/dt 成比例的证明，可以在 R. Becker, *Theorie der Elektrizität*, 6th ed., Teubner, Leipzig, 1933 一书中找到.

量級为 10^{-24}厘米^3;由此所得的自然角頻率便是 $\nu_0 = \omega_0/2\pi \approx 10^{15}$ 秒$^{-1}$. 所以,即令是对相当于可見光譜的頻率而言,仍可把电子极化率当作是一个常数. 若 e 和 m 是指一个离子的电荷和質量,则自然頻率的数量級为 10^{13} 秒$^{-1}$,相当于光譜的紅外光部分.

訨我們考虑由弹性位移所引起的极化与頻率的关系. 应該着重指出的是,在决定位移 $x(t)$的方程 (6-73) 中出現的場强度是內場而不是外場; 只是在密度很低的气体里才能把这两种場算作相等. 首先訨我們考虑气体的情况,此时我們可以写出

$$P_e^* = \frac{\epsilon_0^* - 1}{4\pi} E_0 e^{i\omega t} = N\alpha_e^* E_0 e^{i\omega t} \tag{6-75}$$

星号表示复函数. 将(6-73)乘以 e 并除以电場强度立即得到极化率,于是

$$\epsilon_0^* = 1 + 4\pi N \frac{e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \tag{6-76}$$

現在,再令 $\epsilon_0^* = \epsilon_0' - i\epsilon_0''$, 便得

$$\epsilon_0' = 1 + 4\pi N \frac{e^2}{m} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \tag{6-77}$$

$$\epsilon_0'' = 4\pi N \frac{e^2}{m} \cdot \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \tag{6-78}$$

按照 (6-50), 每单位体积內吸收的能量比例于 ϵ_0''. 在图6-13里我們画出了($\epsilon_0' - 1$)和 ϵ_0''与頻率 ω 的函数关系. 注意, ϵ_0''包含有阻尼因子 γ, 这个因子的量綱为頻率;若沒有阻尼,就不会有吸收. 根据很明显的理由, 这种类型的吸收称作共振吸收. 在吸收的范围內, 介电常数 ϵ_0' 与頻率有关, 据此, 我們称 ϵ_0' 为頻散. ϵ_0' 随頻率增

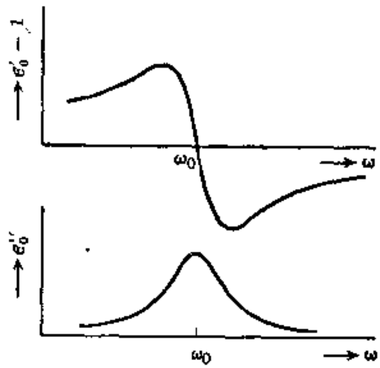


图 6-13. 在共振频率 ω_0 附近, ϵ' 和 ϵ'' 随频率而改变的特性.

加而减少的范围称作非正常频散区.

对于固体,假定内場由洛伦兹公式(6-21)所給定,我們則应該不用(6-75)而用,

$$P_e^* = \frac{\epsilon_0^* - 1}{4\pi} E_0 e^{i\omega t} = N\alpha_0^* \left(\frac{\epsilon_0^* + 2}{3}\right) E_0 e^{i\omega t} \qquad (6-79)$$

此式将导出

$$\frac{\epsilon_0^* - 1}{\epsilon_0^* + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha_e^* \text{ 或 } \epsilon_0^* = 1 + \frac{4\pi N}{1/\alpha_e^* - 4\pi N/3} \qquad (6-80)$$

同上面一样,把从(6-73)得到的 α_e^*代入,便得

$$\epsilon_0^* = 1 + 4\pi N \frac{e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega - 4\pi Ne^2/3m} \qquad (6-81)$$

与适用于气体的(6-76)式比較,我們看到,若定义一个新频率

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 - 4\pi Ne^2/3m \qquad (6-82)$$

并只要在适用于气体的公式中将 ω_0^2 換成 ω_1^2，也即只是吸收频率产生了移动,便得到与图 6-13 相同的特性.

在光学工作里通常不用 ϵ_0^* 这个量，而是引入复折射率. 所以,联系到复折射率作一些說明可能是适当的. 如所熟知,在一种非磁性絕緣体中的麦克斯韦方程給出了一个光传播速度的表达式 $v = c/\sqrt{\epsilon}$. 另一方面，折射率的定义为 $n = c/v$，于是导出麦克斯韦关系式 $\epsilon = n^2$. 在有吸收的情况中，可将沿 y 軸偏振而沿 x 方向传播的光波的电場矢量分量写作

$$E_y(x, t) = Ae^{-\omega kx/c} e^{i\omega(t - nx/c)} \qquad (6-83)$$

此处 $\exp(-\omega kx/c)$ 描写吸收. 系数 k 称为消光系数. 其物理意义如下：当光波传播的距离等于眞空中的波长 $\lambda_0 = 2\pi c/\omega$ 时，幅度将減小一个因子 $e^{-2\pi k}$. 代替(6-83)我們也可写出

$$E_y(x, t) = Ae^{i\omega(t - n^* x/c)} \qquad (6-84)$$

此处 n^*是复折射率,显然此处

$$n^* = n - ik \qquad (6-85)$$

根据这个式子以及$(n^*)^2 = \epsilon_0^* = \epsilon_0' - i\epsilon_0''$，便可得到

$$\epsilon_0' = n^2 - k^2 \text{ 及 } \epsilon_0'' = 2nk \qquad (6-86)$$

所以公式(6-77)和(6-78)也分别对(n^2-k^2)和$2nk$适用. 注意,每单位体积内的吸收与nk成比例.

上面的考虑也同样适用于离子的位移. 为了总结极化強度与頻率的关系,我們在图 6-14 里对一种具有单原子及电子吸收綫的偶极子物质画出了$P(\omega)$.

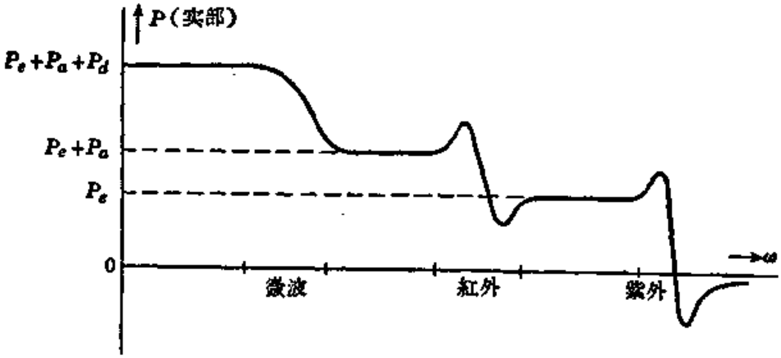


图 6-14. 在一种具有单原子及电子吸收线的偶极子物质中,总极化P的实部与频率的函数关系.

参 考 文 献

R. Becker, *Theorie der Elektrizität,* 6th ed., especially volume II, Teubner, Leipzig, 1933.

C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization,* Elsevier, Amsterdam, 1952.

W. Fuller Brown Jr., *Encyclopedia of Physics,* **27**, Springer, Berlin, 1956, pp. 1—154.

P. Debye, *Polar Molecules,* Dover, New York, 1945.

Dielectrics discussion, *Trans. Faraday Soc.,* **42A**, (1946).

H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics,* Oxford, New York, 1949.

R. J. W. LeFèvre, *Dipole Moments,* 2d ed., Methuen, London, 1948.

O. Fuchs and K. L. Wolf, "Dielektrische Polarisation," *Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik,* Vol. 6, Leipzig, 1935.

E. J. Murphy and S. O. Morgan, "Dielectric Properties of Insulating Materials," *Bell System Tech. J.,* **16**, 493 (1937); **17**, 640 (1938); **18**, 502 (1939).

C. P. Smyth, *Dielectric Constant and Molecular Structure,* Chem. Catalog, New York, 1931.

J. H. van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities,* Oxford, New

York, 1932.

A. von Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, Technology Press, Cambridge, Mass. and Wiley, New York, 1954. (This volume contains papers by 22 contributors and has been edited by A. von Hippel.)

A. von Hippel, *Dielectrics and Waves*, Technology Press, Cambridge, Mass. and Wiley, New York, 1954.

习 题

6-1．考虑一个由正离子和负离子组成的系统，就整体上講这个系统是中性的．証明这个系统的由（6-8）定义的偶极矩与坐标系统的原点位置无关。

6-2．証明在外場 $\boldsymbol{E}$ 中一个偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$ 的势能可以写作 $-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{E}$．同时証明，若 α 为一个原子的极化率，则这个原子在外場 E 中的能量由 $-(\alpha/2)E^2$ 所给定。

6-3．根据表 6-1 所给的碱族和卤族离子的电子极化率，并根据从 X 射线衍射数据得到的碱金属卤化物的晶格常数，假定內場由洛伦兹公式所给定，对某一些这种盐类计算高频介电常数；将结果与表 6-2 中所给的实验值比较。

6-4．在一种偶极子气体中若每个偶极子的强度为 1 德拜单位，计算在室溫使此气体达到 0.1% 取向极化饱和值时所需要的場强度。

6-5．考虑一个无相互作用的偶极子系统，若相对于外場而言，这些偶极子只能有两种可能的取向：或平行或反平行．証明在溫度 T 时沿外場方向的平均偶极矩等于 μ^2/kT（此式与公式(6-16)相差一个因子 3）。

6-6．(a) 将一个介电常数为 ϵ_i 和半径为 R 的球体放在均匀电場 E 中；此球周围为眞空．証明球体內部的电场是均匀的并等于 $3E/(\epsilon_i+2)$．

(b) 一种介电常数为 ϵ_0 的物质包含一个半径为 R 的球形空穴．若在远离球体处的电場是均匀的并等于 E，証明空穴內部的电場是均匀的并等于 $3\epsilon_0E/(2\epsilon_0+1)$．(这个电場称为空穴場；注意它与 R 无关．)

(c) 考虑眞空中一个均匀极化了的半径为 R 的球体；若并无外場作用．若 P 为此球体的极化强度，証明球体以內的电場（称为自場）等于 $\boldsymbol{E}_s=-(4\pi/3)\boldsymbol{P}=-\boldsymbol{M}/R^3$，此处 $\boldsymbol{M}$ 为球的总偶极矩。

(d) 在均匀电介质 ϵ 中有一半径为 R 的空穴，在空穴中心有一永久偶极子 $\boldsymbol{\mu}$．若无外場作用．証明在空穴內的电場是均匀的，并等于 $f\boldsymbol{\mu}$，此处

$$f = \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right)\frac{2}{R^3}$$

称此场为这个偶极子的反作用場。

提示：对于所有这类的问题，拉普拉斯方程 $\nabla^2 V = 0$ 的一般解的形式为

$$V = -(A/r^2 + Br)\cos\theta$$

必须根据各种边界条件定出常数 A 和 B。

6-7. 讨论别特彻的电解质折射理论，并解释他如何获得表 6-1 中所给的碱族和卤族离子的极化率。（参看 C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, *Elsevier*, New York, 1953, p. 273；并参看附注 2。）

6-8. 熟悉波动力学中变分法的读者可以証明，若对一个有外場沿 z 轴作用的氢原子，选取一变分函数 $\psi_{1s}(1 + Az)$，则得极化率为 $4a_0^3 = 0.59 \times 10^{-24}$ 厘米^3（a_0 = 第一个玻尔軌道的半径；正确的答案是 $9a_0^3/2$）。

6-9. 解释图 6-12 中所画出的 ε' 和 ε'' 曲线的形状。

6-10. 讨论在碱金属卤化物晶体中由于空位对和二价正离子杂质所引起的介电损失（参看附注 24；以及，Y. Haven, *Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids*, *Bristol*, 1954, p. 261）。

6-11. 考虑如下两个分电路的并联装置：一个分路包含一个电容 C_1，另一分路包含一个电容 C_2 加上一个串联电阻 R。証明这个并联线路与用满足德拜方程的电介质填满了的电容器等效。

6-12. 讨论罗伯茨关于碱金属卤化物的介电常数理论；这个理论是以一个简化了的模型为基础的，模型中牵涉到刚体的、无重的离子边界。参看 S. Roberts, *Phys. Rev.*, **77**, 258 (1950)。

第七章　离子导电及扩散

7-1. 离子晶体中的晶格缺陷

在 3-3 节中我們曾看到，一种金属晶格在热平衡时将包含一定数目的晶格缺陷．这类缺陷的例子如空位、填隙原子、空位对等等．形成某种特定类型的晶格缺陷将要求一定的能量 ϕ，因为缺陷的平衡数与包含 ϕ 的波耳兹曼因子有关，所以具有最低 ϕ 值的那些缺陷将起主要作用．

根据热力学的考慮，离子晶体也应該包含与晶格处于热平衡的缺陷．最常見的缺陷在此仍然是空位和填隙离子．自然，就原則上講其他类型的缺陷也是可能的；例如，某些正离子可能会占据在正常条件下为負离子所占据的晶格位置．不过，要产生这样的无序排列，看来似乎要求非常高的能量，故这种缺陷的相对数应非常小[1]．換句話說，可以把离子晶体当作是一种金属与一种非金属的完全有序的“合金”（不考慮空位和可能的填隙离子）．

讓我們考慮一种成分为 A^+B^- 的离子晶体．可以象在金屬中一样产生正离子空位，即是，由正离子的許多次相継跳跃而产生空位（图 7-1）．結果相当于从晶体内部某处取出一个正离子放在表面上[2]．設想用这种方法产生了一些正离子空位，而負离子晶格則完全保持在理想的状况．那末，在晶体表面便具有多余的正电荷，內部則多出負电荷．所以将有空間电荷形成．显然，这种空間电荷将会阻碍形成更多的正离子空位．另一方面，由空間电荷所建立的电場会有利于形成負离子空位．于是我們得出結論，由于有

---

1) J. H. Van Santen, *Philips Research Repts.*, **5**, 282 (1950)，对作用力为庫侖力的情况討論了有序-无序转换．

2) 也可以在晶体內的位錯局割处产生空位；参看节 3-12．

阻止空間电荷积累的趋势，离子晶体应当包含数目差不多相等的正离子空位和負离子空位[3]. 因此,即令产生一个正离子空位所需要的能量 ϕ_+ 与产生一个負离子空位所需要的能量 ϕ_- 相差相当大，在晶体內部仍将出現数目差不多相等的正負离子空位. 由此显然可以断定，正負离子空位的数目只决定于两者的形成能之和

$$\phi = \phi_+ + \phi_- \tag{7-1}$$

如在第三章中一样,我們仍旧假定外压为零,故平衡条件要求自由能 $E - TS$ 为最小. 这种假想的理想晶体的自由能可以写作

$$F_p = E_p - TS_p \tag{7-2}$$

此处能量 E_p 包括結合能及振动能. 熵只是热熵,因为理想晶体的組态熵为零. 令实际晶体含有 n 个正离子空位和 n 个負离子空位,其組态熵便是

$$S_{cf} = k \log [(N+n)!/N!n!]^2 \tag{7-3}$$

在方括弧中的項代表 N 个正离子和 n 个正离子空位在总数为 $(N+n)$ 个的位置中作各种可能分布的組合数. 在負离子位置上的分布情形也是一样的，所以要平方. 于是实际晶体的自由能便可由

$$F_a = F_p + n\phi - T(S_a - S_p) - 2kT \log [(N+n)!/N!n!] \tag{7-4}$$

来表示，此处 S_a 为实际晶体的热熵. 若令 ΔS_{th} 为产生一个正离子空位和一个負离子空位所增加的热熵,其定义为

$$n\Delta S_{th} = S_a - S_p \tag{7-5}$$

应用平衡条件 $(\partial F/\partial n)_T = 0$ 于(7-4),若 $n \ll N$,便得

$$n = N\exp(\Delta S_{th}/2k - \phi/2kT) \tag{7-6}$$

注意，主要的因子是含 $\phi/2$ 的波耳兹曼因子，其中 $\phi/2$ 为产生一个正离子空位和一个負离子空位所需能量之半. 可以根据一个特殊的模型,例如爱因斯坦模型,来計算包含 $\Delta S_{th}/2$ 的指数項, $\Delta S_{th}/2$ 为每产生一个空位的热熵改变. 在这种情形中的計算将与节 3-3

3) 在 J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford, New York, 1946 一书中可以找到关于空间电荷问题的讨论.

中对金属所作的計算类似。让我們假定，在理想晶体中与每个离子相联系的爱因斯坦頻率为 ν[4]，在实际晶体中，令与一个空位相邻的离子的爱因斯坦頻率为 $\nu'(<\nu)$。于是，这种实际晶体便相当于 $6zn$ 个具有頻率 ν' 的綫型振子和 $(6N-6zn)$ 个具有頻率 ν 的綫型振子，此处 z 是一个空位周围的最近邻数。所以理想晶体同实际晶体的热熵分别为(参看方程 3-2)：

$$S_p = 6Nk\log(kT/h\nu) + 6Nk$$

$$S_a = 6znk\log(kT/h\nu') + (6N-6zn)k\log(kT/h\nu) + 6Nk$$

此处我們已假定 $kT \gg h\nu$。于是

$$S_a = S_p + 6znk\log(\nu/\nu') \qquad (7-7)$$

根据(7-7)和(7-5)便可写出形成每个空位时所增加的热熵

$$\Delta S_{th}/2 = 3kz\log(\nu/\nu') \qquad (7-8)$$

将(7-8)代入(7-6)，便得出在这个模型里的空位密度，結果为

$$n/N = C\exp(-\phi/2kT)，\text{此处 } C = (\nu/\nu')^{3z} \qquad (7-9)$$

注意，頻率之比大于一，所以热熵改变对空位的形成有利。

在此，如在金属中一样，常常在文献中碰到这样的論証，若認为 ϕ 是按下列形式的关系而与温度相联系：

$$\phi(T) = \phi_0 + T(d\phi/dT) = \phi_0 - \gamma T \qquad (7-10)$$

則空位密度的实际表达式应为

$$n = N(\nu/\nu')^{3z}e^{\gamma/2k}\exp(-\phi_0/2kT) \qquad (7-11)$$

但是，在节 3-3 中所提出的对这种論証的批評，在此处也适用[5]：这种論証沒有考虑热熵改变 ΔS_{th} 的温度变化。事实上，若压力等于零，則

$$d\phi/dT = -Td(\Delta S_{th})/dT \qquad (7-12)$$

現在假定可以用某种方法測出 n/N，并假定在某有限温度范围以內可以将結果写为

---

4) 更眞实些，应该引进两个爱因斯坦頻率，对正离子和负离子各假定一个頻率；不过，主要的结论仍然是一样的。

5) Y. Haven and J. H. Van Santen, *Philips Research Repts.*, **7**, 474 (1952).

$$n/N = A\exp(-\epsilon/kT) \text{ 或 } \epsilon = -k\frac{d}{d(1/T)}\log(n/N) \quad (7-13)$$

此处 ϵ 为根据实验测得的 $\log(n/N)$ 对 $1/kT$ 的曲綫的斜率. 将一般表达式(7-6)代入(7-13),并利用(7-12),则得

$$\epsilon = \phi/2 \quad (7-14)$$

所以实际上这样就测量了 ϕ. 而且, 用实验方法测得的在指数前的因子 A 总是等于 $\exp(\Delta S/2k)$.

在节 7-3 中将討論产生一个正离子空位和一个負离子空位所需要的能量 ϕ 的近似計算方法,故我們将暂不列举各量的数字値.

显然,一个正离子空位和一个負离子空位,由于两者之間的庫伦場作用,将互相吸引. 当两者相距很远时, 吸引能等于 $-e^2/\epsilon r$, 此处 ϵ 为介質的介电常数. 于是它們可以結合起来而形成空位对(图 7-1). 在某給定温度下, 单个空位的数目与空位对的数目之間将維持一定的比例, 这个比例与把一个空位对分开成两个单空位所需要的离解能有关. 显然, 一个空位对总具有一定程度的离解, 离解的程度与两个空位之間的距离是大还是小有关. 若两者之間的距离只有几个原子直径时, 则可在某种意义上称之为一个空位对的热激发态. 后面将指出空位对在离子晶体扩散中的重要性.

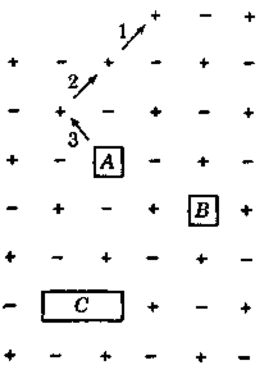


图 7-1. 一系列的跳跃, 如 1,2,3, 等, 可以导致形成一个正离子空位, 如 A. B 代表一个负离子空位; C 相当于由库伦吸引而形成的互相联系着的空位对.

也可能出现与空位相伴的填隙离子. 例如,一个正离子跳入一个填隙位置而留下一个空位, 若空位与填隙离子之間的距离足够大,以致它們不能馬上复合,则称之为弗伦克耳缺陷. 在此情形中,并不要求正的和負的弗伦克耳缺陷数相等,因为它們的形成并不要求在宏观范圍內形成空間电荷. 一般說来, 或者是

正弗伦克耳缺陷或者是負弗伦克耳缺陷，总有一种将起主导作用，这主要取决于它們的形成能．它們也可以和肖特基缺陷同时并存．弗伦克耳缺陷密度与形成一个弗伦克耳缺陷所需要的能量 ϕ 之間的函数关系的計算，基本上与上面对肖特基缺陷所作的計算一样，即是，先求出含有 n 个缺陷的晶体的自由能 F 的表达式，然后使 F 为最小．我們誑讀者去証明，在这种情形中，若忽略掉热熵的改变，则得[6)]

$$n = (NN_i)^{1/2} e^{-\phi/2kT} \tag{7-15}$$

此处 N 为所考虑的离子数，而 N_i 为晶体中可能的填隙位置数；ϕ 为产生一个弗伦克耳缺陷所需要的能量．

7-2. 离子的水化能

在下节中我們将討論计算离子晶体中形成晶格缺陷所需激活能的一些嘗试；作为下一节的引言，我們先討論另一个間題．我們熟知，很多离子晶体易溶于水，却几乎完全不溶于有机溶剂．为了理解这一点，我們考虑如下的循环步驟[7)]：我們不依照晶体溶于水时所发生的实际情况，而設想在真空中把晶体分成散开的离子，然后把离子一个一个地放到溶剂里去．在这两个步驟中所牵涉到的总能量，应該等于把实际晶体溶解所需要的能量．为簡单計，我們将忽略所有熵的改变，只考虑能量．

根据波恩理論，把晶体分成单个离子所需要的能量是

$$E_L = NA\frac{e^2}{a_0}\cdot\left(1-\frac{1}{n}\right) \tag{7-16}$$

此处 N 为离子对数，A 为馬德隆常数，a_0 为最短的离子間距，n 为波恩排斥指数．对于 NaCl 而言，此能量約等于每一离子对有 7.9

6) 参看，例如，N. F. Mott and R. W. Gurney *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 2d ed., Oxford, New York, 1948, p. 28.

7) M. Born, *Z. Physik*, **1**, 45 (1920); K. Fajans, *Verhandl. deut. physik. Ges.*, **21**, 549, 709, 714 (1919).

电子伏．

接着的一个問題是，若把一个离子从眞空搬到溶剂中其能量会改变多少？为了使問題簡化,設想离子为一半径为 R 的球,溶剂为具有介电常数 ϵ 的連續媒質．若离子的电荷为 e，則使球在眞空中带电的能量等于 $e^2/2R$．可以把这个能量当作是与围繞球体的庫伦場相联系的能量．若球是处在介电常数为 ϵ 的均匀电介質中，則場能量将是 $e^2/2\epsilon R$．所以，若把一个半径为 R 而带有电荷 e 的球体从眞空搬到电介質里,則所增加的能量等于

$$H = \frac{e^2}{2R}\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \tag{7-17}$$

若(7-17)指的是把离子从眞空搬到水里,則 H 称作离子的水化能．

从一个稍微不同的角度来研究这个静电学的問題也許是有用的：在电介質中的一个离子,其庫伦場将使电介質极化．反过来,极化了的环境会在离子所在的地方产生一个場．我們将以如下方式来計算在离子中心处的反作用势能．参照图 7-3，在电介質中的場强度是

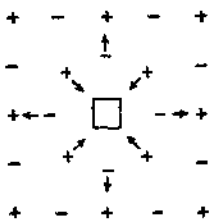


图 7-2．说明一个正离子空位对周围环境的极化效应．周围的负离子稍微向外作了移动；正离子的位置则稍微向空位作了移动．除开离子的位移之外，空位的有效负电荷使周围的离子感应产生了偶极矩．

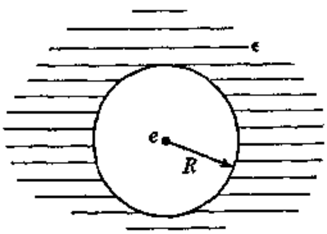


图 7-3．约斯特在计算由空位引起的极化能时所用的模型．在一种均匀电介质(ϵ)中，用一个半径为 R 的球形空穴来代表一个空位．在中心处的电荷 e 代表空位的有效电荷．

$$E = e/\epsilon r^2 = D - 4\pi P = \epsilon E - 4\pi P \tag{7-18}$$

所有矢量都是沿着半径的方向．所以，在距中心 r 处的体积元 $d\tau$ 内所感应的偶极矩便等于

$$Pd\tau = (e/4\pi r^2)(1 - 1/\epsilon)d\tau \qquad (7\text{-}19)$$

这个偶极矩在球中心处产生一势能 $Pd\tau/r^2$，所以在中心处的反作用势能是

$$V = \int_{r=R}^{\infty} \frac{Pd\tau}{r^2} = \int_R^{\infty} \frac{e}{4\pi r^2}\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \cdot \frac{1}{r^2} \cdot 4\pi r^2 dr =$$

$$= \frac{e}{R}\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \qquad (7\text{-}20)$$

于是从(7-17)同(7-20)我們得出結論，这个离子在反作用場里的能量为

$$\frac{1}{2} eV = \frac{e^2}{2R}\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \qquad (7\text{-}21)$$

我們注意到出現了因子 1/2，只要我們考虑的是一个电荷在反作用場里的能量时，这个因子总是要出現的。

讓我們回到原来的問題。我們看到，根据(7-16)同(7-17)，使晶体溶解时每一对离子所需要的能量是

$$A\frac{e^2}{a_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) - \frac{1}{2}e^2\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)\left(\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-}\right) \qquad (7\text{-}22)$$

此处 R_+ 和 R_- 分别代表正离子和負离子的半径。在 NaCl 晶格中 $A = 1.746$，为簡单計，若我們假定 $R_+ + R_- = a_0$ 及 $R_+ = R_-$，则(7-22)变成

$$1.746\frac{e^2}{a_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) - \frac{2e^2}{a_0}\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \qquad (7\text{-}23)$$

我們看到，当 ϵ 值足够大时，表达式(7-23)可以为負值，在这种情形中，因为使晶体溶解时将放出能量，可以預期溶解度将較大。对于水而言($\epsilon = 81$)，情形常常是这样的；而在大多数的有机溶剂中，ϵ 都太小，不能使(7-23)为負值。虽說上面的推理是大大簡化了的，但显然可以看出，介电常数，从而离子的水化能，在离子晶体的溶解理論中起着主要的作用。在下节的討論中也要牵涉到上面所提到的这个簡单的靜电学問題。

7-3. 在离子晶体中形成缺陷的激活能

在节 7-1 中，对与离子晶体在温度 T 时达到热平衡的空位数推出了一个公式. 按(7-6)或(7-9)，此数主要由激活能 $\phi = \phi_+ + \phi_-$ 所决定. 让我們首先考虑形成一个正离子空位所牵涉到的形成能 ϕ_+. 設想把一个正离子从晶体內部搬到无穷远处，并保持晶体中的电荷分布与原来一样. 若我們采用簡单的玻恩晶格理論，则在这一步驟里所需要的能量显然为

$$\epsilon_L = A\frac{e^2}{a_0}\left(1-\frac{1}{n}\right) \tag{7-24}$$

把离子从无穷远处搬到晶体表面，可以获得能量

$$\frac{1}{2}\epsilon_L = \frac{1}{2}A\frac{e^2}{a_0}\cdot\left(1-\frac{1}{n}\right) \tag{7-25}$$

所以，若无别的过程发生，则 ϕ_+ 就会等于(7-24)及(7-25)之差. 不过，移去一个正离子会影响邻近的离子，使它們重新調整，因而得到能量，于是使 ϕ_+ 降低. 参考图 7-2 我們看到，从一个正离子空位的周围环境看来，就好象在这个晶格位置上加进了一个負电荷. 換句話說，在缺少了一个正离子的位置附近将出現多余的負电荷、所以周围的物質变成极化了. 这种极化首先包含由于失去离子的空位的庫伦場使周围离子感应而产生偶极矩，其次包含如图 7-2 所示的离子的微小移动. 由于庫伦力的长程性質，其影响所及将扩展到若干倍晶格常数的距离，只考虑最近邻是不够的. 对这种极化能 P_+ 的計算是非常复杂的，不过根据一个首先由約斯特[8] 引入的簡化模型可以获得原則上的了解. 若把空位看成是均匀电介質 ϵ 內的一个球形空穴，在此空穴的中心处有一电荷 e，我們便得到如图 7-3 所示的情况. 由于失去的离子所引起的电荷

---

8) W. Jost, *J. Chem. Phys.*, **1**, 466 (1933); *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 860 (1938); W. Jost and G. Nehlep, *Z. Physik. Chem.*, **B32**, 1 (1936); **B34**, 348 (1938).

e 使电介质极化了，因而反轉来在电荷所在处会产生一反作用势能V. 我們注意到，这个問題与前节所处理的問題完全一样．所以其极化能为

$$P_+ = \frac{1}{2}eV = \frac{1}{2}\cdot\frac{e^2}{R_+}\left(1-\frac{1}{\epsilon}\right) \tag{7-26}$$

从(7-24),(7-25)和(7-26),便得

$$\phi_+ = \frac{1}{2}A\frac{e^2}{a_0}\left(1-\frac{1}{n}\right) - \frac{1}{2}\cdot\frac{e^2}{R_+}\left(1-\frac{1}{\epsilon}\right) \tag{7-27}$$

同样的論証也适用于負离子空位，所以产生一个正离子空位和一个負离子空位所需要的能量等于

$$\phi = \phi_+ + \phi_- = A\frac{e^2}{a_0}\left(1-\frac{1}{n}\right) -$$

$$-\frac{1}{2}e^2\left(1-\frac{1}{\epsilon}\right)\left(\frac{1}{R_+}+\frac{1}{R_-}\right) = \epsilon_L - P_+ - P_- \tag{7-28}$$

自然,第一項可以相当精确地算出，其余两項的計算，則牵涉到这样一个問題：在这个理想的模型里 R_+ 和 R_- 究竟应該选取什么值．只有根据眞实离子的图画而不是根据連續体的图画較精确地計算出 P_+ 同 P_-, 經过比較,才能得到 R_+ 和 R_- 的比較好的近似值．莫特和利特通作过这类的計算[9]，而且近年来里特訥、哈特訥和杜普瑞作了更高一級的近似計算[10]．作为莫特和利特通所得結果的例子，我們列出 NaCl 和 KCl 的各項計算值如下（所有能量都以电子伏作单位）：

	ϵ_L	P_+	P_-	ϕ	R_+	R_-
NaCl	7.94	3.32	2.76	1.86	$0.58a_0$	$0.95a_0$
KCl	7.18	2.71	2.39	2.08	$0.61a_0$	$0.85a_0$

把莫特和利特通所給的 P_+ 和 P_- 值代入(7-26)，便得出 R_+和 R_- 的值．我們注意到，根据(7-6)，空位数与 $\phi_0/2$ 有关．而且，我們

9) N. F. Mott and M. J. Littleton, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 485 (1938).

10) E. S. Rittner, R. A. Hutner, and F. K. Du Pré, *J. Chem. Phys.*, **17**, 198 (1949).

看到，在离子晶体中形成空位时极化能是何等的重要．事实上，对于 NaCl 而言，它把 NaCl 的 ϕ 值从 7.94 电子伏减少到只有 1.86 电子伏．因为在碱金属卤化物中，ϕ 值相对地較小，在接近于融点时可以出現的空位浓度为每离子 10^{-4} 的数量級．

从上面所引用的結果可以断定，在碱金属卤化物中 $R_+\approx 0.6a_0$ 和 $R_-\simeq 0.9a_0$．在节 7-5 中我們将看到，計算的 ϕ 值与实驗吻合得相当好．

对在离子晶体中形成弗伦克耳缺陷所需要的激活能，曾經有过类似的估計．其結果是，在碱金属卤化物中，出現空位型的缺陷比填隙型的离子要容易得多．不过，在銀的卤化物中出現弗伦克耳缺陷是有理論和实驗根据的[11]．

在上面我們曾看到，正离子空位的"有效"电荷是負的，而負离子空位的有效电荷则是正的．所以不同符号的离子空位应互相吸引，可以預期它們会形成空位对．在碱金属卤化物中，一个空位对的結合能約为 0.9 电子伏[12]．空位对为中性，故不会产生离子导电．另一方面，空位对又相当于偶极矩，所以在相当低的頻率时它們可以引起介电損失；关于这个問題的最近工作的綜論可以参考文献[13]．同时，在碱金属卤化物中由不同符号的空位所組成的空位对看来似乎很活跃，所以对这些晶体中的扩散而言，它們是很重要的[14]．

除了单个空位和空位对以外，自然也可能出現空位的更高級的聚集体，如三个空位的聚集体、四个空位的聚集体、等等．

---

11) J. Tetlow, *Ann. Physik*, **5**, 63, 71 (1949); *Z. Physik. Chem.*, **195**, 197, 213 (1950); 更进一步的参考可以参看 F. Seitz 在 W. Shockley (*ed.*), *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Wiley, New York, 1952 一书中所写的一篇文章．

12) J. R. Reitz and J. L. Gammel, *J. Chem. Phys.*, **19**, 894 (1951).

13) 参看，例如，R. G. Breckenridge 在 W. Shockley (ed), *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Wiley, New York, 1952 一书中所写的文章．

14) J. G. Dienes, *J. Chem. Phys.*, **16**, 620 (1948); F. Seitz. *Phys. Rev.*, **79**, 529 (1950).

7-4. 碱金属卤化物中自扩散的例子

作为离子晶体中的扩散的例子，我們将对馬頗瑟，克鲁克斯，和莫雷尔所作的一些测量作簡短的討論[15]. 这些研究者用下面的方法测量了放射性鈉在 NaCl 和 NaBr 中的自扩散：把差不多为 5×10^{-4} 厘米厚的包含同位素 Na^{23} 放射性盐的薄层貼在边长約为一厘米的立方晶体的表面上，然后，把晶体在恆温下保持一定的时間. 在这样扩散退火之后，利用薄片切割器，用切制截面的技术测定了放射性鈉的分布. 利用同样方法，香普测量了溴在 NaBr 中的扩散[16]. 用这种方法我們测量的是放射性离子在这种盐中的自扩散. 应該着重指出的是，这类实驗与把晶体盐放在一种成分的蒸气中加热所作的实驗是完全不同的；在后一类的实驗中，我們获得的是关于色心在晶格中扩散的知識（节 15-6）.

按照斐克第一定律，离子淨流与浓度梯度成比例（参看节 3-5），即是

$$J=-D\mathrm{grad}\ n^* \tag{7-29}$$

此处 J 为每秒通过一平方厘米的放射性原子数，D 为扩散系数，n^* 为每立方厘米的放射性离子数. 利用連續性方程 $-\partial n^*/\partial t=\mathrm{div}J$，(7-29)即变成

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}=\mathrm{div}(D\,\mathrm{grad}\ n^*) \tag{7-30}$$

若扩散系数 D 与放射性离子浓度无关，則在所考虑的一維問題中便得

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}=D\frac{\partial^2 n^*}{\partial x^2} \tag{7-31}$$

---

15) D. Mapother, H. N. Crooks and R. Maurer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1231 (1950).

16) H. W. Schamp, *Thesis*, University of Michigan, 1951.

对于上述实验中的边界条件这个方程的解为[17]

$$n^*(x,t)=\frac{n_0^*}{(\pi Dt)^{1/2}}\exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \tag{7-32}$$

此处 $n^*(x,t)$ 为在退火时間 t 后放射性离子在 x 处的密度；n_0^* 为表面上的起始密度． 因为只引进了一个扩散系数 D，所以求这个解时是利用了如下的假設的：放射性鈉的迁移是由一种单扩散过程所引起的．从图 7-4 可以看出这个假設是正确的；在此图中把計数率的对数对从表面算起的距离的平方作图．应該指出的是，情形并不常常象在这些实验中一样的干淨利落．例如，若将雷丁通关于 Ba 在 BaO 中的自扩散所作的类似测量的結果象图 7-4 那

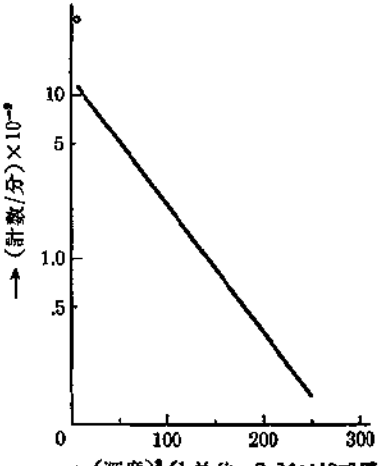


图 7-4． 放射性 Na 在 NaCl 中的分布． $T=603$℃; $t=5.92$ 小时; $D=1.52\times10^{10}$ 厘米²/秒．[取自 Mapother, Crooks, and Maurer, 参考 15]

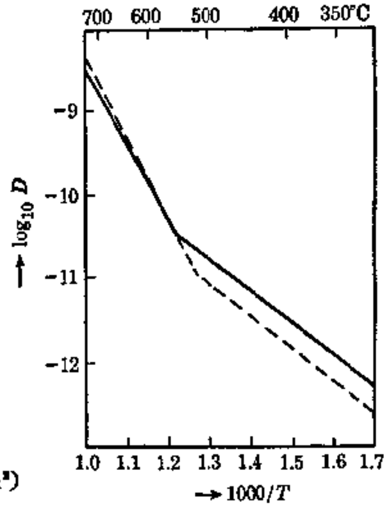


图 7-5． 实曲线表示直接测量出来的 Na 在 NaCl 中的自扩散系数与溫度的函数关系．虛曲线是利用测得的电导率根据方程 (7-45) 所计算出来的．[取自 Mapother, Crooks, and Maurer, 参考 15]

17) 参看，例如，W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York, 1952, p. 19.

样作图，得到的曲綫則是由一个折点分开的两段直綫[18]。雷丁通利用两种扩散过程来解释他的結果，每种扩散过程各自具有一个扩散系数。

Na 在 NaCl 中的扩散系数与温度的函数关系如图 7-5 中的实线所示，显然，扩散系数滿足于下列关系：

$$D = D_0 e^{-\epsilon/kT} \tag{7-33}$$

此处 ϵ 为激活能。不过应該注意到，高温区同低温区各有着不同的激活能，分别为 1.80 和 0.77 电子伏。这一点将在后面討論；据信，較低的激活能是由于存在着双价正杂质所引起的結果。关于在晶体中故意加入双价正离子所作的扩散测量，参看維特和阿施訥的工作[19]。在下节中将用晶格缺陷的迁移来解释扩散测量。

7-5. 碱金属卤化物中扩散的解释

显然，在理想晶体中，卽在所有格点都被正常的离子占据着的晶体中，离子扩散是不可能的，因为任何一个給定的离子都沒有地方可以走动。所以，只有通过填隙离子的迁移或空位点位置的迁移才可能有扩散。我們在前面曾經証明过，在碱金属卤化物中起主导作用的缺陷类型是空位点，故一个正离子空位周围的正离子可以跳到空位上去；于是，一个空位通过正离子的跳入可以在晶体中移动，扩散也就成为可能了。

考虑图 7-6 中的氯化鈉晶格，为簡单計，假定放射性鈉的扩散方向为 x 軸，并与立方体的一边重合。围繞如图 7-6 中用方圈代表的某个正离子空格点，有 12 个等价的最近邻位置，假定这些位置原来为正离子所占据，經过一段时間后这个空位将跳入这 12 个位置中的某一个位置。在这些可能的跳跃中，四个是沿正 x 方向，四个沿負 x 方向，还有四个是使空位仍旧留在原来的平面中。若

18) R. W. Redington, *Phys. Rev.*, **87**, 1066 (1952).

19) H. Witt, *Z. Physik*, **134**, 117 (1953); J. F. Aschner, Thesis, University of Illinois, 1954.

p 为每秒内空位作任何一次跳跃的几率，$p/3$则是每秒内空位分别移动$+a$，$-a$ 及0的几率，此处 a 为离子間的最短距离．令 $N^*_{\rightarrow}$ 代表在图 7-6 中从 A 平面到 B 平面每秒穿过 C 平面每平方厘米的放射性正离子数；同样，$N^*_{\leftarrow}$ 代表从 B 平面到 A 平面經过 C 平面的这种离子数．若 N 为每立方厘米正离子的密度，n 为空位密度，而 n^* 为放射性正离子的密度，则

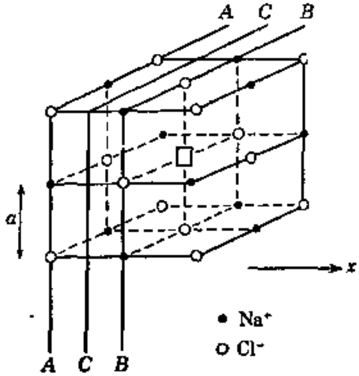


图 7-6． 在图中心的正离子空位可以跳入任意一个在它周围并与它相隔 $a\sqrt{2}$ 的正离子位置，这样的位置一共有 12 个．扩散沿 x 轴产生，平面 A，B 和 C 与此轴垂直．

$$N^*_{\rightarrow} = \frac{1}{2a^2}\cdot\frac{n}{N}\cdot\frac{p}{3}\cdot\frac{n^*}{N}$$

$$N^*_{\leftarrow} = \frac{1}{2a^2}\cdot\frac{n}{N}\cdot\frac{p}{3}\cdot\frac{1}{N}\left(n^* + \frac{dn^*}{dx}a\right)$$

此处 $1/2a^2$ 代表在平面 A 或平面 B 上每平方厘米內正晶格位置的总数；n/N 代表象这样的一个位置成为空位的几率，n^*/N 代表在 A 平面上一个正离子为放射性离子的几率．所以每秒內从左到右穿过 C 平面每平方厘米的放射性正离子的淨数是

$$J = N^*_{\rightarrow} - N^*_{\leftarrow} = -\frac{np}{6N^2a}\cdot\frac{dn^*}{dx} \tag{7-34}$$

比較(7-34)和(7-29)，并記住 $N = 1/2a^2$，便得出与单个正离子空位的迁移相联系的扩散系数

$$D = \frac{1}{3}a^2\frac{n}{N}p \tag{7-35}$$

讀者可以将此結果与(3-21)式比較．如所預料，自扩散系数比例于单位体积內的空位数 n，也比例于每秒內一个空位的跳跃几率 p．如在节 3-5 中一样，可把 p 写作如下的形式：

$$p = \nu e^{-\epsilon_j/kT} \tag{7-36}$$

此处 ν 为频率，ϵ_j 为与每一次跳跃相联系的激活能. 最后，根据单个正离子空位迁移的假設，把(7-9)和(7-36)代入(7-35)便得出自扩散系数，即

$$D = \frac{1}{3} C\nu a^2 e^{-\phi/2kT} e^{-\epsilon_j/kT} \qquad (7\text{-}37)$$

如在节 7-1 中討論过的一样，常数 C 是由产生空位时的热熵改变所引起的. 我們注意到，在 $\log D$ 对 $1/kT$ 的图綫中，按照上面的解释，这条直綫的斜率由和 $(\epsilon_j + \phi/2)$ 决定，即是，由空位的形成能加上跳跃的激活能决定. 所以，根据如图 7-5 所示的 Na 在 NaCl 中的扩散测量，从高温区的斜率便可断定 $\epsilon_j + \phi/2 = 1.80$ 电子伏.

在 $\log D$ 对 $1/T$ 的曲綫中，引向斜率較小的低温区的折断原則上講来可能是由于下列两种原因之一或者是由于两者同时所引起的結果：(1) 由于存在着二价正杂質；(2) 由于有正离子空位被冻結了. 其解释如下：設想一种象 NaCl 那样的盐类以固溶体形式含有少量的 $SrCl_2$ 或别种二价金属的氯化物，双价正离子所占据的位置就是通常被带单电荷的 Na^+ 离子所占据的位置. 电中性的条件要求，相应于每一个存在着的二价正离子，就必須有一正离子空位. 于是，这种晶体在低温所含有的正离子空位数将比只考虑热平衡所要求的正离子空位数要多. 事实上，在一个临界温度以下，每单位体积內的空位数不变，二价杂質的濃度愈大則临界温度就愈高. 不过在高温时，由热激发所产生的空位数将压倒由于二价离子的存在所要求的空位数，于是晶体就显示正常的特性. 現在，若单位体积內的空位数与温度无关，根据(7-35) 和 (7-36)，扩散系数与温度的关系应决定于因子 $\exp(-\epsilon_j/kT)$. 因此，若承認晶体中含有二价金属离子为在 $\log D$ 对 $1/T$ 的曲綫中出現折断的原因，则可从低温区的斜率单独求出跳跃的激活能. 鉴于根据高温区的斜率(“本征”区)已經知道了 $(\epsilon_j + \phi/2)$，所以 ϵ_j 和 ϕ 两者便都可以求得了. 根据在下一节中要进一步討論的強有力的实驗証据，似乎目前一般地已認为上述解释比空位冻結的假設要好些.

后一假設以如下的論証为根据：設想一晶体在高温热平衡时已具有一定数目的晶格缺陷。若将温度陡然降低，因为必須有空位的迁移才能达到新平衡，所以要經过一段时間才能达到新平衡。在低温时这段时間可以非常长，于是晶体所包含的缺陷数可以比热平衡条件所允許的缺陷数多得多。

对于 NaCl 中正离子空位的扩散而言，根据图 7-5 中低温区的斜率可以断定 $\epsilon_j = 0.77$ 电子伏。因为 $(\epsilon_j + \phi/2) = 1.80$ 电子伏，所以 ϕ 的实験值为 2.06 电子伏。与节 7-3 中所給的理論値 1.86 电子伏比較，吻合得相当好。

若晶格中离子的振动頻率为每秒 10^{13} 的数量級，那末在碱金属卤化物中一个正离子空位每秒內跳跃一次的几率則为

$$p = \nu e^{-\epsilon_j/kT} \approx 1 \text{ 秒}^{-1} \text{（在室温下）} \qquad (7\text{-}38)$$

从(7-37)可以断定，若 $\nu \approx 10^{13}$，$a \approx 3 \times 10^{-8}$ 厘米，而 $C \approx 100$，則在扩散系数表达式中的指数函数前的因子等于

$$D_0 = \frac{1}{3} C\nu a^2 \approx 1 \text{ 厘米}^2\text{秒}^{-1}$$

根据馬頗瑟、克魯克斯及莫雷尔等人的实験，在 NaCl 本征区的 D_0 值为 3.1 厘米²秒⁻¹，在 NaBr 中則是 0.67 厘米²秒⁻¹。

正离子扩散不一定只是由于单个正离子空位迁移。事实上，在碱金属卤化物中至少有另外两种扩散机制也必須考慮：

(i) 由于空位对的迁移所引起的扩散；

(ii) 由于双价正杂質及与之相伴的空位的迁移所引起的扩散。

这两种机制示如图 7-7。一个空位对的扩散可以是由于正离子或者負离子跳进了这个对的相应的空位而产生的。我們可以用如下形式的公式来表示所得的扩散系数：

$$D_p = \text{常数} \exp\left(\frac{\phi - \epsilon_p + \epsilon_{jp}}{kT}\right) \qquad (7\text{-}39)$$

此处 ϕ 为产生一个正离子空位和一个負离子空位所需的能量，ϵ_p

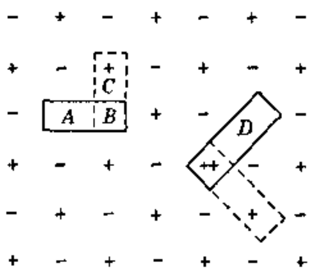


图 7-7. 空位对 AB 的扩散，可以是由于正离子 C 跳进了空位 A，也可以是由于一个负离子跳进了 B. 双价正离子-正离子空位联合复体的移动，可以是由于双价离子与空位 D 相互交换，同时单价正电荷离子跳入空位所引起的结果.

为一个正离子空位和一个負离子空位的結合能，ϵ_{jp} 为一个对的跳跃所需要的激活能. 在 NaCl 中，理論估計給出 $\epsilon_p \approx 1$ 电子伏，$\epsilon_{jp} \approx 0.4$ 电子伏[20]. 因为空位对的跳跃激活能只約为单个正离子空位跳跃激活能的一半，所以可以預料，空位对的扩散比起单个正离子空位来要快得多. 可以定性地看出为什么必然会是这样，因为在空位对扩散的情况中与在单个正离子空位扩散的情况相比，跳跃的离子有着較大的自由空間.

可以如下理解双价正离子存在时对扩散的影响：与每一个双价正离子相伴必須有一个正离子空位来使之滿足电中性条件. 如在上面討論过的一样，这些空位中的一部分是自由的，并可以对扩散作出貢献. 然而，由于庫伦作用的結果，空位为双价正离子所吸引，不是所有这些空位都是自由的. 所以晶体中將含有許多联合复体，这种联合复体包含着一个双价正离子和一个相邻的正离子空位. 这个联合复体单位可以由于别的正离子跳进了空位，或者由于双价正离子可能跳进空位而在晶体中移动. 在此处給出由巴薩尼和傅米所計算的双价正离子和正离子空位之間的結合能，也許是有意义的[21]：

	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
NaCl	0.38 电子伏	0.38 电子伏	0.45 电子伏
KCl	0.32	0.32	0.39

20) G. J. Diènes, *J. Chem. Phys.*, **16**, 620 (1948); N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford, New York, 1940, 第二章.

21) F. Bassani and F. G. Fumi, 根据 F. Seitz, *Revs. Mod. Phys.*, **26**,7(1954) 所引用的结果.

这些結合能差不多是碱金属卤化物中空位对的結合能的一半. 关于双价杂质对碱金属卤化物物理性质的影响的研究，近来受到了很大的重視.

虽然我們只就相当局限的范围、即离子晶体中的扩散作了討論，这些一般的概念对于其他的情况也是适用的. 关于更进一步的研究讀者可以参考文献[22].

7-6. 在"純"碱金属卤化物中的离子导电

若在离子晶体中互相对着的两个面之間加上一电势差，就可能观察到电流. 在碱金属卤化物中，这种电流很大，以致不能用电子的运动来解释，因为在所涉及的温度范围内，导带中的电子数太少了. 所以，这种电流必定是由于在外場作用下离子发生了迁移所引起的，与盐在水溶液中的电解导电类似. 在电极处发生了分解这一事实，也表明这种电流的确是由于离子所引起的.

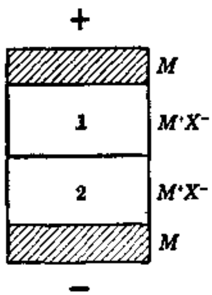


图 7-8. 测量输运数的主要实验装置.

第一个要解决的問題是，究竟是那一种組份携带电流. 虽然实际的实験情况通常要复杂得多，但可利用如图 7-8 的实験装置在原則上解答这个問題[22]. 将組份为 M^+X^- 的两块盐压在两块金属电极M之間. 若正負极如图所示，则存在着如下两种可能的极端情况:

(i) 只是正离子运动；此时阴极将在消耗了阳极的情况下增大，两块盐的厚度保持不变.

(ii) 只是負离子运动；于是 X^- 离子在阳极被中和而形成新的盐层. 所以阳极厚度将减小而阴极厚度将增加. 而且，片 1 将在消耗了片 2 的情况下变厚.

22) 参看，W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York, 1952, 第四章.

若两种类型的离子都对电流有貢献，結果将是在(i)与(ii)之間．称一称重量，就可以决定正負离子对离子电流的相对貢献．

各向同性晶体的离子电导率可用下面的标量方程来定义：

$$I = \sigma E$$

此处 I 为电流密度，E 为电場強度，σ 为电导率．若正离子的电导率为 σ_+，则可定义正离子的輸运数为

$$t_+ = \sigma_+/\sigma \tag{7-40}$$

类此，$t_- = \sigma_-/\sigma$，自然 $t_+ + t_- = 1$

实驗証明，在碱金属卤化物中正离子比負离子要活跃得多．例如，在較早的文献里我們发現 KCl 的 t_+ 値在很大温度范围内为 0.9．不过，近来用純度較高的晶体所作測量指出，若存在很少量的双价正离子，则将对测量出的輸运数有显著的影响．克尔科夫发現，在很純的 KCl 中，在 525℃ 时 $t_+ = 0.88$，在 600℃ 时则 $t_+ = 0.70$[23)]．在节 7-7 中我們将回来討論这一点，現在首先討論利用晶格缺陷来解释离子导电的問題．

在碱金属卤化物中的离子导电，如扩散一样，是用空位的运动来解释的．正离子空位具有負的有效电荷，故向阳极移动；类此，負离子空位将向阴极移动．如上面提到过的一样，正离子空位的迁移率比負离子空位的迁移率要大得多，故現在暫且假定导电完全是由前者所引起的．为簡单計我們将利用如图 7-6 的几何模型，并假定沿 x 方向有一电場．令 N 代表每立方厘米中的正离子位置数，而用 n 代表每立方厘米中正离子空位数．若图 7-6 中的电場系指向右方，因为正离子空位电荷为負，所以它向左跳的几率将大于它向右跳的几率．所以可以用图 7-9 中的实曲綫来代表在运动綫上的势能，这条曲綫为自由場势能的虚曲綫与外加电势差的直线型势能之和．显然，每秒向左跳同向右跳的几率分別为

23) F. Kerkhoff, *Z. Physik*, **130**, 449 (1950).

$$P_{\leftarrow}=\frac{1}{3}\nu\exp\left[-\left(\epsilon_j-\frac{1}{2}aeE\right)\Big/kT\right]$$
$$P_{\rightarrow}=\frac{1}{3}\nu\exp\left[-\left(\epsilon_j+\frac{1}{2}aeE\right)\Big/kT\right] \quad (7\text{-}41)$$

这里所用符号与节7-5所用者完全相同；E代表場強度．电流密度，即每秒内通过一平方厘米的浄电荷便等于

$$I=\frac{1}{2a^2}\cdot\frac{n}{N}(P_{\leftarrow}-P_{\rightarrow})e, \quad (7\text{-}42)$$

因为$1/2a^2$为在垂直于x軸的平面上每平方厘米内的正离子的位置数，而n/N則为这种位置是空着的几率．现在，对于

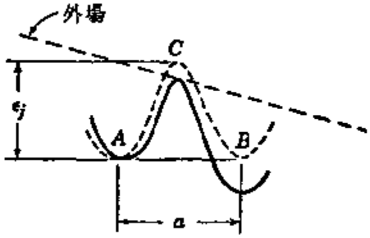


图7-9．实曲线为代表自由場的势能曲线(虛曲线)和代表由于外場E所引起的直线势能(虛直线)的合成曲线．A,B,C是与图7-6中A,B,C平面中的正离子空位相当的位置．

差不多所有的实际情况而言，$aeE \ll kT$，所以在一級近似下便得

$$I=\frac{n}{N}\cdot\frac{e^2\nu Ee^{-\epsilon_j/kT}}{6akT}=\sigma E \quad (7\text{-}43)$$

而空位数n由(7-9)所給定，故电导率等于

$$\sigma=\frac{Ce^2\nu}{6akT}\exp\left[-\left(\epsilon_j+\frac{1}{2}\phi\right)\Big/kT\right] \quad (7\text{-}44)$$

我們注意到，只是当$aeE \ll kT$时电流才与E成比例，卽是，只是在这个特殊条件下欧姆定律才成立．当电場非常高时，aeE与kT相比并不算小量，則电流将随电場強度按指数方式上升．按照(7-44)，与正离子空位相联系的电导率，如自扩散系数一样将与两个激活能ϵ_j和ϕ有关．事实上，正如首先由愛因斯坦所指出的那样，电导率σ与扩散系数之間有着一个簡单的关系．从(7-37)和(7-44)可以断定

$$\sigma/D=Ne^2/kT \quad (7\text{-}45)$$

应該着重指出的是，只是当电导率和自扩散是由于同一机制所产生时，愛因斯坦关系才成立；在目前这种情况中，在推导(7-45)时

已暗含的一个假設是：两种現象都是由于单个正离子空位的迁移所引起的．根据电导率按(7-45)所計算出来的自扩散系数，如图7-5中的虛綫所示．爱因斯坦关系并未完全得到满足一事，对扩散机制的解释是有意义的．首先，在高温区，用(7-45)計算的扩散系数曲线的斜率看来比直接测量的斜率稍微要大一些．可以認为这是由于負离子空位携带了一小部分离子电流所引起的結果；負离子空位当然对 Na 的自扩散不会有貢献．在低温区，計算的扩散系数比直接測量的扩散系数要略小一些．这説明，除开正离子空位的扩散之外，也有一部分扩散是由中性載流子移动所引起的．例如，空位对和与空位相伴的双价正离子(参看图7-7)可以对扩散作出貢献，但却不会对离子电导率作出貢献．

在上面已看到，在碱金属卤化物中，大部分的离子电流是由正离子所携带的．不过，不是所有的情形都是这样．例如，在鋇同鉛的卤化物中则是負离子导电起主要的作用．在卤化銀中，则正离子是較为活跃的成分．

7-7. 碱金属卤化物中加有二价杂质时的离子导电

前面曾几次提到过二价金属离子对碱金属卤化物性質的影响．虽然对这类固溶体的研究，通过科赫和瓦格訥对銀的卤化物的研究早在1938年就开始了，但近年来这个課題受到了很大的重視，故应在此作一些評論．

我們能够在碱金属卤化物和銀卤化物的晶体生长中，有意地加入少量二价金属的卤化物，例如 Sr, Ba 或 Ca 的卤化物．皮克和韦伯测量了含有少量 $CaCl_2$ 和 $SrCl_2$ 的 KCl 晶体的密度[24]．結果表明，二价离子是以替代方式滲入晶体的，即是它們占据通常由单价碱金属离子所占据的晶格位置．

作为説明二价离子对离子电导率影响的一个例子，我們在图

24) H. Pick and H. Weber, *Z. Physik*, **128**, 409 (1950).

7-10 中举出了开耳廷和維特所得的一些結果[25]. 他們对"純" KCl 晶体(曲綫 7 和 8)并对含有不同量的 $SrCl_2$ 的 KCl 晶体将 σ 的对

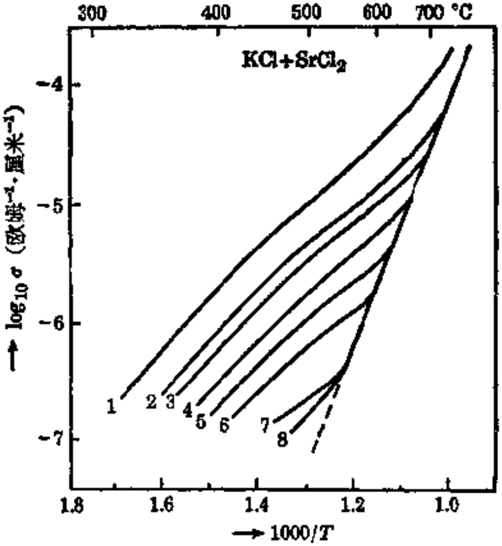


图 7-10. 含有各种份量 $SrCl_2$ 的 KCl 晶体的离子电导率. 曲线上标明的数字代表以 10^{-6} 作单位的克分子数: $M_1=19$; $M_2=8.7$; $M_3=6.1$; $M_4=3.5$; $M_5=1.9$; $M_6=1.2$; $M_{7,8}=0$. [取自 Kelting 和 Witt, 参考 25]

数对 $1/T$ 作图. 我們注意到, 所有曲綫在本征区汇总成一条直綫. 在这个区域内, 电导率主要决定于热激发产生的空位密度. 所以根据(7-44), 曲綫在本征区的斜率由激活能 ϵ_j 与 $\phi/2$ 之和决定. 既然有一个二价离子就有一个正离子空位, 故在低温时, 单位体积内的空位数为一常数, 并等于二价金属离子的密度. 实驗証明, 在某給定温度, 由二价金属离子"感生的"电导率差不多比例于二价金属的浓度. 这証实了上述的解释, 同时表明空位几乎完全与二价离子离解了. 这类測量的重要性在于它們能使我們决定:

(i) 正离子空位的迁移率;

25) H. Kelting and H. Witt, *Z. Physik*, **126**, 697 (1949).

(ii) 肖特基缺陷在本征区的密度;

(iii) 一个二价杂质与一个正离子空位之間的結合能．这是根据如下的考虑获得的：若电导率σ与电荷載流子的浓度n为已知，则可用如下的关系計算迁移率μ（即是每单位电場強度的速度）：

$$\sigma = ne\mu \tag{7-46}$$

将此式与(7-43)比較，表明可以反过来利用这个式子来計算跳跃几率．如前面已經提到过的一样，对于碱金属卤化物而言，在室温时，一个正离子空位的跳跃几率差不多是每秒一次．只要是迁移率为已知，则可用測得的电导率来决定本征区的肖特基缺陷的密度．利用这样的方法，埃策耳和莫雷尔发現，NaCl 在本征区的肖特基缺陷的密度为

$$n = 1.2 \times 10^{23}\exp(-\phi/2kT)\text{厘米}^{-3} \tag{7-47}$$

此处$\phi = 2.02$电子伏，为形成一个正离子空位和一个負离子空位所需要的能量．在溶点附近，这个式子給出肖特基缺陷的密度約为每立方厘米10^{18}，即是每10^4离子中有一个空位．在室温下，$n \approx 10^6$厘米$^{-3}$．把(7-47)和理論公式(7-9)比較是有意义的．若$N \approx 10^{22}$，則得常数$C \approx 10$．

关于一个二价正离子和一个正离子空位的結合能的知識，可以从下述事实获得，即："感生的"电导率并不刚好与所加入的二价盐的浓度成比例．用这种方法，埃策耳和莫雷尔得出結論說，对于含有$CaCl_2$的 NaCl 而言，有一部分空位是与二价杂質相联系的，其結合能約为 0.3 电子伏[26]．但是，这个課題現在还处于不成熟阶段，此处不再作进一步的討論．我們請讀者参考节 7-5，在那里已經給出了計算出的結合能．

在节 7-5 和节 7-6 中提到过，現在一般認为在$\log D$和$\log\sigma$对$1/T$的曲綫中出現的折点，是由于二价杂質的存在所引起的，

---

26) H. W. Etzel and R. J. Maurer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1003 (1950).

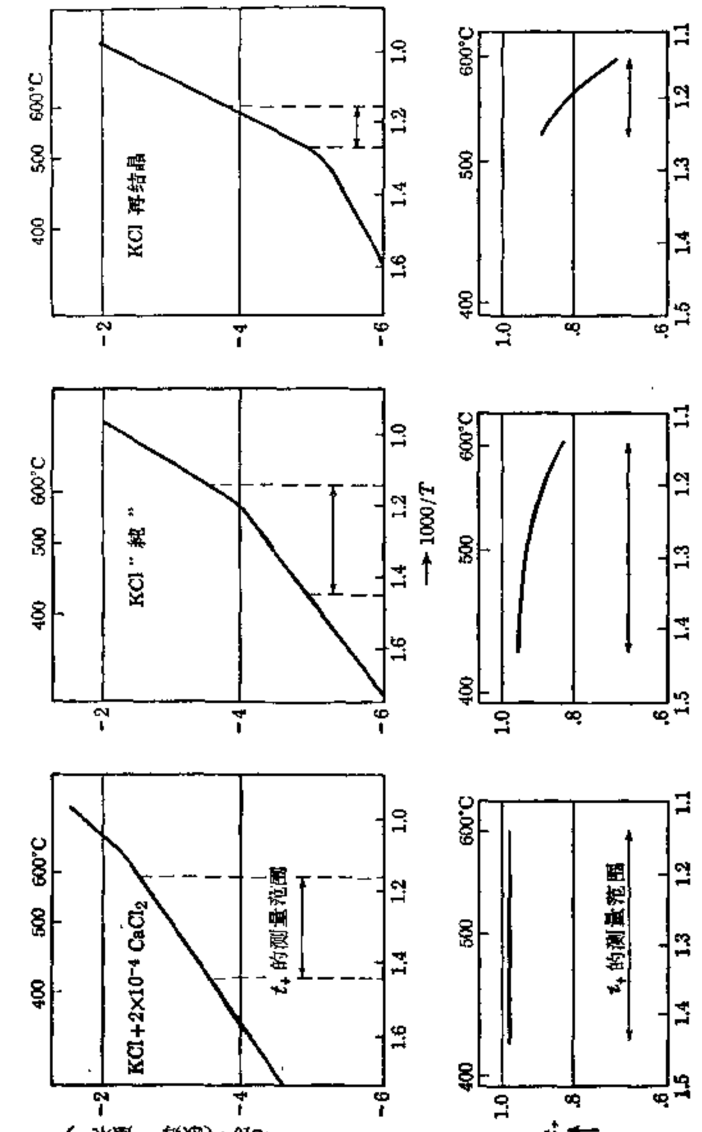


图 7-11　在三种 KCl 样品中的电导率和正离子的输运数．取自 Kerkhoff，参考 27

而不是由于空位的冻結所引起的．作为实验的証据，我們在图7-11中复制了克尔科夫在三种KCl晶体中对电导率和正离子的輸运数所作的测量．比较一下三种情形中折点出现的位置是重要的；当物质变純时，析点移向低温，这与上述解释是吻合的．同时，注意到如节7-6中所提到过的双价离子对正离子輸运数的影响，也是有意义的．显然，文献中引用的輸运数，由于含有杂质，大多数是不可靠的．克尔科夫使“分析純”的KCl再結晶，相当于把純度提高了十倍．

最后我們可以提一下双价正离子在碱金属卤化物中对介电損失的影响．一个双价离子和一个空位的联合复体相当于一个偶极矩．由于空位的跳跃，或者由于双价离子与空位的交換，这个偶极矩的方向可以改变．若测量介电損失与頻率（或温度）的函数关系，則可預期在跳跃頻率处（通过波耳兹曼因子与温度有关）有一高峯．关于这个課題的实验可参考布伦肯里季和黑文的工作[28]．

参 考 文 献

W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York, 1952.

N. F. Mott and R. W. Gurney, 2d ed., *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford, New York, 1950.

F. Seitz, "Color Centers in Alkali Halides I," *Revs. Mod. Phys.*, **18**, 384 (1946); II, *Revs. Mod. Phys.*, **26**, 7 (1954).

W. Shockley (ed.), *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Wiley, New York, 1952.

习 題

7-1．假定 $N=10^{22}$ 厘米$^{-3}$，$\phi=2$ 电子伏，$v_0=v\sqrt{2}$，根据方程(7-9)计算单位体积內的空位数．

27) F. Kerkhoft, *Z. Physik*, **130**, 449 (1951).

28) R. G. Breckenridge, *J. Chem. Phys.*, **16** 959 (1948); **18**, 913 (1950); 并参看在 W. Shockley (ed.), *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Wiley, New York, 1952, p. 219 中他所写的文章; Y. Haven., *J. Chem. Phys.*, **21**, 171 (1953).

7-2．在正离子空位和负离子空位之间假定一简单的库伦相互作用，对 LiF，NaCl 和 KI 估计一对空位的结合能.

7-3．忽略离子的位移，利用简单的玻恩理论，在一种具有氯化钠结构的晶体中，对产生一个弗伦克耳缺略所需要的能量推出一个一般的公式．计算在 NaCl 中产生一个弗伦克耳缺陷所需要的能量，并将此结果与形成一个正离子空位和一个负离子空位所需要的能量比较．(为了核对所得的结果，参看，例如，W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York, 1952, p. 108.)

7-4．若假定在一个二价正离子和一个正离子空位之间只有一库伦相互作用，利用物质的静态介电常数，对 NaCl 中的这种联合复体计算其结合能．将此结果与 Reitz 和 Gammel, *J. Chem. Phys.*, **19**, 894 (1951) 以及 Bassini 和 Fumi (附注 21)的较详细计算作比较.

7-5．一种具有 NaCl 结构的晶体，其中包含 n_1 个单价正离子空位，n_1 个单价负离子空位和 n_2 个空位对，忽略热熵的改变，推出其自由能的公式．根据自由能最小条件 $\partial F/\partial n_1 = 0$ 和 $\partial F/\partial n_2 = 0$，証明

$$n_2/n_1 = 6 \exp\left[\left(\epsilon - \frac{1}{2}\phi\right)\Big/ kT\right]$$

此处 ϵ 代表一个对的结合能，ϕ 为产生一个单价正离子空位和一个单价负离子空位所需要的能量.

7-6．根据简单的玻恩晶格理论，计算在 MgO 中形成一个正离子空位和一个负离子空位所需要的能量．假定约斯特模型中的 $R_+ = 0.6a$ 和 $R_- = 0.9a$，并令介电常数的值为 9.8 (答案：每个离子对的晶格能为 41 电子伏；总极化能为 34 电子伏；$\phi = 7$ 电子伏).

7-7．考虑一种具有 NaCl 结构的单价离子晶体．若 N 代表每立方厘米中的正离子位置数，n_d 为每立方厘米中所加入的二价正离子数．同时，令 n_c 为每立方厘米中的联合复体数，于是 $(n_d - n_c)$ 等于自由的正离子空位的密度，并等于自由的二价离子的密度．証明在热平衡时

$$\frac{n_c n_0}{(n_d - n_c)^2} = 12\, e^{\epsilon/kT}$$

(此处 n_0 为溶剂中阴离子的密度——译者)此处 ϵ 为联合复体的结合能 (参看 A. B. Lidiard, *Phys. Rev.*, **94**, 29 (1954)).

7-8．考虑一种在每立方厘米水中包含有 n 个 NaCl 分子的溶液．假设

浓度很小，以致离子之间的相互作用可以忽略。若把这些离子当作是半径分别为 R_+ 和 R_- 的球体，証明其电导率为 $\sigma = (ne^2/6\pi\eta)(1/R_+ + 1/R_-)$，此处 η 为水的粘滞系数（在 20℃ 时 $\eta \approx 10^{-2}$ cgs 单位）。对于固态 NaCl 的离子导电，推出一个"有效粘滞系数"的公式。根据 R_+ 和 R_- 等于离子半径的假定，计算溶液中 Na^+ 和 Cl^- 离子的迁移率；将此结果与 20℃ 时的实验值比较（$\mu_+ = 4.5\times10^{-4}$ 和 $\mu_- = 6.8\times10^{-4}$ 厘米^2·秒$^{-1}$·伏$^{-1}$）。

7-9．在 NaCl 晶体中，讨论如何根据离子导电和介电损失的测量决定晶格缺陷的浓度和联合复体数（参看 Y. Haven, *Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids* (Bristol 1954), Physical Society (London), 1955, p. 261.

第八章　鉄电体

8-1. 鉄电物质的一般性質

在前章所討論的电介質里，极化強度与外加电場之間的关系是綫型的．本章里我們要討論的是在这种关系中显示滞后效应的电介質．因为这些物質的介电性質在許多方面与鉄磁物質的磁性行为类似，故称之为鉄电固体或簡称作鉄电体．鉄电体是自发地极化了的，即是說，在沒有外电場时极化了的；其自发极化的方向可以在外电場的影响下改变．一般說来，自发极化的方向并不是在整个宏观晶体里都是一样的，而是晶体包含着許多铁电疇；在每一个疇里极化具有一定的方向，但在不同的疇里这种方向可以是不同的．根据疇的概念，可以对在 P 与 E 的关系中出現的滞后現象作如下解釋：参照图 8-1，考慮一种晶体，初始时其总体极化为零，即是代表各疇中偶极矩的矢量之和等于零．当晶体受到外电場作用时，具有与外場方向平行的极化分量的疇便会长大而"反平行"的疇就会減小；所以极化便增加了(OA)．当所有的疇都沿外場方向排列起来时(BC)，极化便达到飽和而晶体变成一个单疇．当外場再增加时，极化継續增加，这是由在前章里所討論的"正常"极化效应所引起的；当外場不与任何一个可能的自发极化方向吻合时，也可以发生疇矢量的轉动．把直綫部分 BC 外推到外場等于零处便得到**自发极化強度** P_s．这样得到的 P_s 值，显然与在相当于图 8-1中

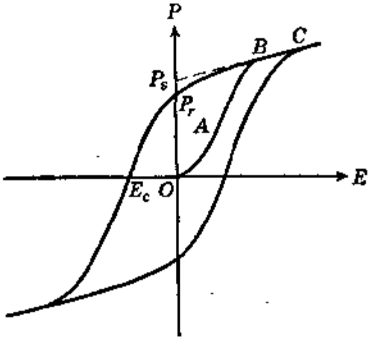


图 8-1. 外加电場下极化強度的电滞迴线．

O 点的原始态中每个畴里已存在的极化是相同的. 所以, 当我們提到“自发极化”时,我們指的是在一个单畴中的极化而不是晶体的总体极化. 在这里我們注意到, 自发极化及它与温度或其它可能施加的外加条件的关系, 都可以通过在示波器的屏上显出的滞迴綫测量出来. 当加于晶体的与图 8-1 中 B 点相当的外場减小时,晶体的极化也就減小,不过在外場等于零时仍然有着剩余极化强度 P_r,此处 P_r 指的是整个晶体的极化. 为了要把剩余极化強度去掉,差不多要使晶体极化的一半反轉方向,只是在相反的方向加上外場时才能出現这种情形. 使极化強度重新为零所要求的外場称作矫頑电場 E_c. 很明显,若矫頑場強比晶体的击穿場強为大时,便不能使自发极化改变方向,即是,在这种情况下便不能称这种固体为鉄电体.

联系到上节中最后的评论, 我們可以在此对鉄电物質的晶体結构作一些說明. 固体成为鉄电物質的一个必要的但不是充分的条件是沒有对称中心. 根据于晶体的轉动对称性的分类, 总共有 21 类晶体沒有对称中心.在这 21 种类型里,20 种是压电体,即是,在外加应力的作用下这些晶体将产生极化. 某种物質的晶体結构一經能归入这种类型,就可断定它是一种压电体;所以压电体仅仅是由晶体的对称性質所决定的. 在 20 种压电体里,其中有十种显示热致电效应. 这些热致电晶体是自发地极化的. 不过,其极化通常被从空气中收集的表面电荷所遮盖了. 当这类晶体的温度改变时,极化強度也就会改变, 这种改变是可以观察到的, 所以称之为热致电現象. 正如在压电的情形中一样, 只要一种固体的晶体結构一經測定, 其热致电性質也是可以預先断言的. 下面要討論的鉄电物質是自发极化了的热致电体的一部分. 不过它們具有一种附加的性質, 即是可以用外場使其极化反向. 这种附加的性質不能根据晶体結构来預言;仅仅只能根据介电实驗来确定.

鉄电物質的鉄电性質在一个临界温度 T_c 以上就要消失;这种温度称之为鉄电体的居里温度. 在物質从鉄电相轉到非鉄电相的

同时,許多别的物理性质也会出現反常. 所以,若这种轉变是一种一級相变,則将具有潛热;若是一种二級相变,比热就将呈現出突变性(参看节 8-7). 我們也应該提到,与鉄电态的自发极化相伴晶体将产生自发的电致压縮应变;故鉄电相的晶格結构的对称性比非极化态的对称性要低. 所以在轉变温度处就观察到晶体結构的改变.

自然,鉄电体的介电常数并不是一个常数,而是与測量时所用的外場强度有关的;这是由于 P 与 E 之間的非綫性关系所引起的結果. 当人們談到"介电常数"时是指在图 8-1 中 OA 曲綫在原点处的斜率,即是,当外場較小、疇边界沒有产生运动时所測量的 ϵ. 这样定义的 ϵ 在轉变温度附近是很大的,其数量級为10^4—10^5. 在轉变温度以上 ϵ 服从于居里-外斯定律.

$$\epsilon = C'/(T-\theta) + \epsilon_0 \tag{8-1}$$

此处 C' 为一常数,θ 是一个特征温度,通常比临界温度 T_c 要小几度;ϵ_0 是由电子极化所引起的常数. 在轉变温度附近可以把 ϵ_0 省略,因为其数量級为 1,而 $\epsilon \gg \epsilon_0$. 同样,在此温度范围內电极化率 $\chi = (\epsilon - 1)/4\pi \approx \epsilon/4\pi$ 是由 $\chi = C/(T-\theta)$所給定的,此处 $C = C'/4\pi$ 称为**居里常数**.

关于鉄电性质的解释有两类理論:一类理論是以热力学的考虑为根据,这类理論与具体模型无关;另一类理論是以各种原子模型为基础所发展出来的理論. 对后一类理论的驗証要求詳細研究晶体結构与温度的函数关系.在舍兰、琼納、及珀平斯基等所著"鉄电性的某些特性"一文(G. Shirane, F. Jona, and R. Pepinsky "Some Aspects of Ferroelectricity" *Proc. IRE*, December 1955, p. 1738)里,可以找到关于鉄电体結构研究的卓越的說明. 这篇文章同时也提供了有关这个間題的許多参考文献.

8-2. 典型鉄电体的性质及分类

現在我們将列举一些有关典型鉄电体的性質的实驗数据. 目

前已知的鉄电体可以根据其化学性质及晶体結构分成四类.

1. 罗息盐卽酒石酸鉀鈉的复盐，是人們发現的第一种显示鉄电性质的固体；其化学分子式是 $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$[1]. 这种盐是在1672年首先由居住在罗息的葯物学家息格湼特制备出来的，所以也称之为息格湼特盐. 它是一种典型的"酒石族"盐. 将罗息盐中一部分的鉀用 NH_4、Rb、或 Tl 来代替便得到酒石族盐的其它成員. 酒石鋰銨和酒石鋰鉭也属于这一种盐类.

罗息盐只是在 -18℃ 和 23℃ 之间的温度范围內才具有鉄电体的特定性质，卽是，它有两个轉变温度. 在23℃以上和-18℃以下結晶为正交晶系的結构(具有 a、b、c 三个互相垂直的軸). 在鉄电相中的晶体属单斜系. a 軸和 c 軸之間的夹角不是 90°. 自发极化是沿原来为正交系的 a 軸产生的. 所以罗息盐只有一个极性軸和两个极化方向(沿 a 軸的正負两个方向). 其疇的图紋也就相当簡单了.

根据哈耳布呂策的研究[2]，我們将罗息盐沿三个軸的介电常数列举如图 8-2. 注意，在轉变温度附近 ϵ_a 的値高达4000. 在23℃以上的范围沿 a 軸的极化率可以用居里-外斯定律来表示，

$$\chi_a \approx \epsilon_a/4\pi = C_1/(T - \theta_1)$$

此处 $C_1 = 178°K$；$\theta_1 \simeq 296°K$

在-18℃以下的范围，其极化率可以写成

$$\chi_a = C_2/(\theta_2 - T)$$

此处 $C_2 = 93.8°K$；$\theta_2 \simeq 255°K$

图 8-3 中下面的曲綫表示罗息盐的自发极化与温度的关系；上面的曲綫則相当于氘化盐的情形. 注意，把氫換成氘后对自发极化的絕对値以及使物质成为鉄电体的温度范围有着很明显的影响. 与此相联系我們可以指出，有些关于罗息盐的鉄电理論利用了这

1) J. Valasek, *Phys. Rev.*, **17**, 475 (1921); **19**, 478 (1922); **20**, 644 (1922); **24**, 560 (1924).

2) Halblützel, *Helv. Phys. Acta*, **12**, 489(1939).

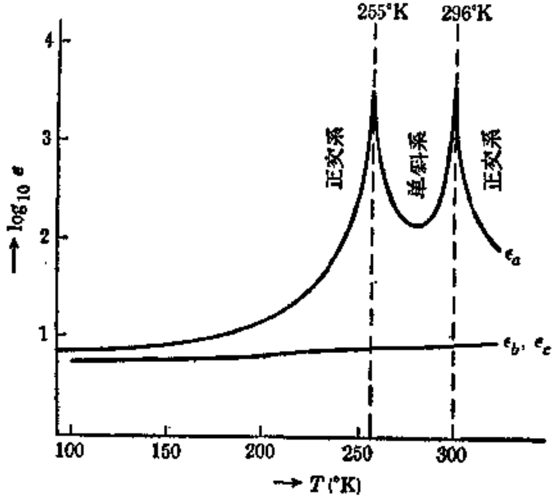


图 8-2. 罗息盐沿 a, b, c 轴的介电常数的对数与绝对温度的函数关系.[取自 Halblützel, 参考 2]

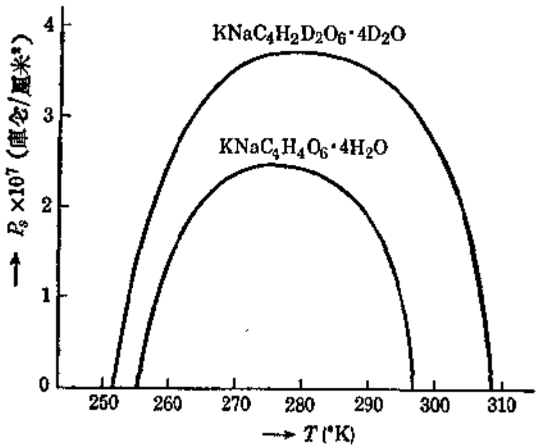


图 8-3. 下曲线代表罗息盐的自发极化与温度的函数关系,上曲线相当于把盐氘化后的情形. [取自 Halblützel, 参考 2]

样的概念, 即是在极化的机制中某些氫鍵起了主要的作用[3]; 把 H 換成 D 的实驗結果看来似乎支持了这种概念. 不过, 据信最近用

3) W. P. Mason, *Phys. Rev.*, **72**, 854 (1947).

X 射綫及中子衍射技术对罗息盐的結构所作的研究已經証明，在轉变的机制中可能根本不牵涉到氫鍵[4]。

2. 在 1935 年布施和舍雷尔在磷酸二氫鉀 KH_2PO_4[5] 里发現了鉄电性质。这是第二类鉄电物质中的一个典型例子，这类物质包括碱金属的磷酸或砷酸二氫化物。

与罗息盐不同的是，KH_2PO_4 只具有一个居里溫度 $T_c=123°K$，在轉变溫度以上它具有四方系結构（三个互相垂直的軸 a, a, c）；在 T_c 以下则为正交系（三个互相垂直的軸 a, b, c）。c 軸是产生自发极化的方向，和罗息盐一样只具有一个极化軸。自发极化及介电常数与溫度的关系如图 8-4 及图 8-5 所示。在居里溫度以上，介电常数符合具有下列常数値的居里-外斯定律

$$\epsilon = 4.5 + 3100/(T - 121)$$

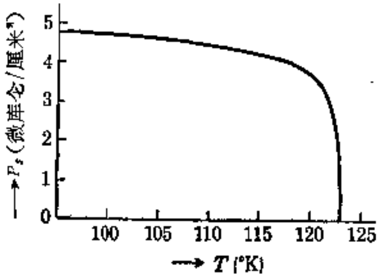


图 8-4. KH_2PO_4 的自发极化与溫度的函数关系.［取自 A. Von. Arx and W. Bantle, *Helv. Phys. Acta*, **16**, 211(1943)］

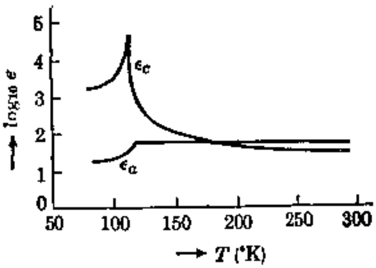


图 8-5. KH_2PO_4 沿 c 軸和 a 軸的介电常数的对数与溫度的关系.［取自 Busch, 参考 5］

根据对 KH_2PO_4 的結构分析看来，似乎 PO_4 基形成一个四面体，四个氧在角上而磷在中心[6]。由所謂氫鍵把这种磷基結合起

4) B. C. Frazer, M. McKeown, and R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, **94**, 1435 (1954).

5) G. Busch and P. Scherrer, *Naturwiss.*, **23**, 737 (1935); G. Busch, *Helv. Phys. Acta*, **11**, 269 (1938).

6) B. C. Frazer and R. Pepinsky, *Acta Cryst.*, **6**, 273(1953); S. W. Peterson, H. A. Levy, and S. H. Simonsen, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2084(1953); *Phys. Rev.*, **93**, 1120 (1954); G. E. Bacon and R. S. Pease, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A220**, 397 (1953).

来[7]. 在这些氫鍵里，質子可以占据一些可能的位置，而每个位置相当于晶胞的某种极化. 近来用中子衍射实驗的結果証实了这些离子所起的重要作用. 在 KH_2PO_4 里把氫换成氘会使居里温度从 123°K 上升到 213°K，增加了 90℃[8]. 这似乎已相当肯定地証明，在这类鉄电体的极化中，氫鍵起着主要的作用.

3. 1942 年韦訥和薩洛蒙在鈦酸鋇 ($BaTiO_3$) 的介电常数里观察到一些反常的性質. 美国的馮希佩及其同事[9]肯定 $BaTiO_3$ 是一种鉄电物質，此外英国、荷兰、瑞士的研究者也独立地得出了同样的結論. 这給我們带来了第三类的鉄电体，称之为氧八面体族鉄电体. 这类物質还可細分为几种支类，其中之一即是具有一般化学公式 ABO_3 的鈣鈦矿，此处 A 为二价或单价金属，B 为四价或五价金属. $BaTiO_3$ 是鈣鈦矿中最重要的同时也是研究得最深透的代表. 它在非极化态时具有立方对称性，Ba^{2+} 离子占据立方体的角点，氧离子占据各面的中心点，而 Ti^{4+} 离子則在立方体的中心 (图 8-6). $BaTiO_3$ 以及这类物質的其它成員的典型結构是：可以高度极化的氧离子排列成一个八面体，在八面体的中心則有一个較小的金属离子.

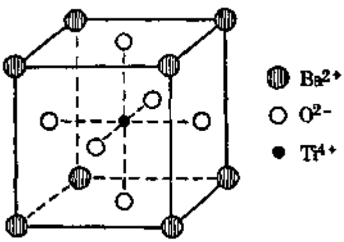


图 8-6. $BaTiO_3$ 立方体结构.

鈦酸鋇具有一个高轉变温度 120℃；在这个温度以上它是非鉄电性的，并具有如图 8-6 的立方結构. 在此范围內可以很好地用居里-外斯定律来描写其介电常数

$$\epsilon = 1.7 \times 10^5/(T - 393)$$

在居里温度以下，自发极化的方向及晶体結构按照下列方式改变：

7) 参看 L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1945.

8) B. T. Matthias, *Science*, **113**, 591 (1951)；同时参看 *Phase Transformations in Solids*, National Research Council, Wiley, New York, 1951.

9) 一篇有关綜论，参看 A. Von Hippel, *Revs. Mod. Phys.*, **22**, 221 (1950).

温度范围(°K)	极化方向	結 构
278—393	[001]	四角系
193—278	[011]	正交系
< 193	[111]	三角系

图 8-7 及图 8-8 分别代表介电常数及自发极化与温度的函数关系，轉变温度是很明显的[10]。所以 $BaTiO_3$ 有三个鉄电相。在 393°K

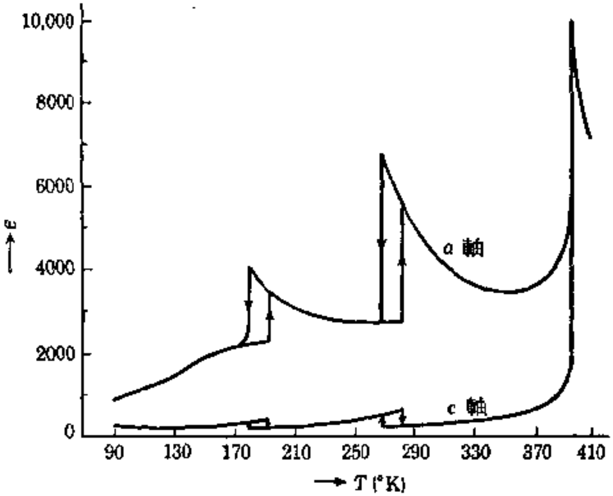


图 8-7. $BaTiO_3$ 的介电常数与温度的函数关系。[取自 Merz，参考 10]

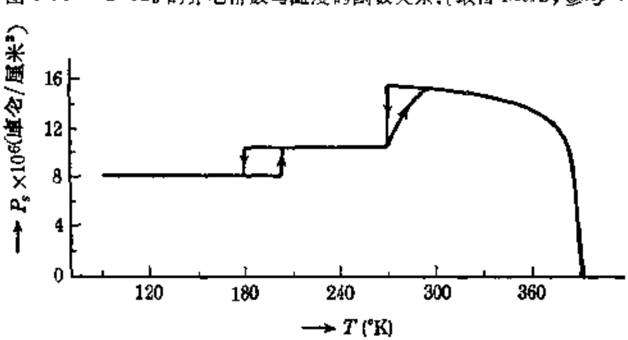


图 8-8. $BaTiO_3$ 的自发极化。[取自 Merz，参考 10]

10) W. J. Merz, *Phys. Rev.*, **76**, 1221 (1949).

处当自发极化开始时，晶体沿极化方向（c 軸）膨胀，同时沿垂直于极化的方向（a 軸）收縮。与图 8-8 相联系应該提到的是，自发极化是沿[001]方向测定的，所以实际上在 $193°K < T < 278°K$ 以及 $T < 193°K$ 的温度范围内得到的值，应該分别乘以 $\sqrt{2}$ 和 $\sqrt{3}$。所以在例如 300°K 以下，自发极化差不多是一个常数。

值得提及的是：鈦酸鋇及鈦酸鍶的混合物的居里温度与混合体的晶格常数是按綫性关系变化的[11]。按这种方法便可获得从 83°K 到 393°K 范围内的居里温度。

另外一些具有鈣鈦矿晶体結构的已經知道是鉄电体的化合物有 $KTaO_3$, $NaTaO_3$, $KNbO_3$（$T_c = 708°K$）和 $NaNbO_3$（$T_c = 913°K$）。

4. 近年来又发现了与上述几类无关的第四类鉄电体。六倍結晶水的硫酸鋁胍，$NHC(NH_2)_2AlH(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 就是这类物质的典型代表[12]。其結构尚属未知；它們在达到居里温度以前便明显地分解了。

8-3. 鉄电性的偶极子理論

为了对在解释鉄电性时所遇到的問題有所体会，我們首先将采用最簡单的形式來討論鉄电性的偶极子理論。一般說来，自发极化的存在要求在它的物理模型中，在不同晶胞里的偶极矩是沿着同一方向排列的。这使鉄电性属于合作現象的范畴，不同晶胞之間的合作在此情形中应是，在一个給定晶胞里的偶极子的方向有一种傾向与相邻晶胞里的偶极子方向互相平行。每个晶胞内的偶极矩一部分是由电子位移和离子位移所引起的，一部分是由永久偶极矩所引起的。企图解释罗息盐性質的早期理論是以这样的假設为根据的：自发极化是由 H_2O 分子的永久偶极矩所引起

11) D. F. Rushman and M. A. Strivens, *Trans. Faraday Soc.*, **42A**, 231 (1946).

12) G. Shirane, F. Jona, and R. Pepinsky, *loc. cit.*

的[13]．假定这些偶极子可以自由轉动，便得到一种类似于朗吉仿-外斯鉄磁理論的理論．偶极子理論的主要論点是：假定促使一給定偶极子取向的內場具有如下的形式，

$$E_i = E + \gamma P \tag{8-2}$$

此处 E 为外加电場，P 为极化强度，γ 为內場常数．这說明了偶极子之間的合作現象，因为 P 愈大，E_i 愈大，于是使所考慮的一个偶极子沿其周围物質的极化方向取向的傾向也就愈强．在高温范围內，(8-2)型的內場的确会导出居里-外斯定律(8-1)，可以用下面方法看出此点．只要是远离极化的飽和区，便可按(6-16)写出

$$P = N\mu\langle\cos\theta\rangle = N(\mu^2/3kT)E_i \tag{8-3}$$

此处 N 是单位体积內偶极子 μ 的数目[14]．从(8-2)和(8-3)于是得出

$$\chi = P/E = \frac{N\mu^2/3kT}{1 - N\gamma\mu^2/3kT} = \frac{\theta/\gamma}{T - \theta} \tag{8-4}$$

此处"外推"的居里温度为 $\theta = \gamma N\mu^2/3k$，而居里常数則为 θ/γ．

为了証明从(8-2)式也能导出自发极化，我們将容許有飽和效应的朗吉仿公式(6-15)应用到所考慮的情形，便給得到，

$$\begin{aligned} P &= N\mu\langle\cos\theta\rangle = N\mu L\left(\frac{\mu E_i}{kT}\right) \\ &= N\mu L\left[\frac{\mu}{kT}(E + \gamma P)\right] \end{aligned} \tag{8-5}$$

此处 $L(x)$为朗吉仿函数．我們会問，在沒有外場时这个方程能否使 P 有一个异于零的解？我們将看到答案是肯定的，所以(8-2)式的确有可能导出自发极化．在(8-5)式里話 $E = 0$，我們可以写出

13) P. Kobeko and I. Kurchatov, *Z. Physik*, **66**, 192 (1930); R. H. Fowler, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **149**, (1935). 比较铁电性的偶极子理论和布喇格-威廉姆斯关于合金中有序-无序的转变理论(参看第四章)，对我们是有启发的．

14) 为简单计，在本节中将忽略 P 中由于电子位移和离子位移所作的贡献，因为这无损于主要的论证．

$$P/N\mu = P/P_s = L(x) \tag{8-6}$$

此处

$$x = \mu\gamma P/kT \text{ 或 } P/N\mu = (kT/N\mu^2\gamma)x \tag{8-7}$$

显然，$N\mu = P_s$表示相当于把偶极子完全平行排列时的飽和极化值．在图 8-9 里画出了 P/P_s 与 x 的函数关系，按(8-6)式这就是 $L(x)$．不过 P/P_s同时也滿足（8-7）式，这相当于通过原点的一組直綫，其斜率为 $kT/N\mu^2v$．在图 8-9 里也画出了几条这样的直綫．于是相当于温度 T_1 的解P/P_s是由$L(x)$与斜率为 $kT_1/N\mu^2\gamma$ 的直綫的交点所决定的[15]．可以看出，当 T 減小时，直綫（8-7）的斜率也減小，而解 P/P_s 趋近于 1．同时，当温度比某一临界值 T_c 大时，T_c 将由下式給定：

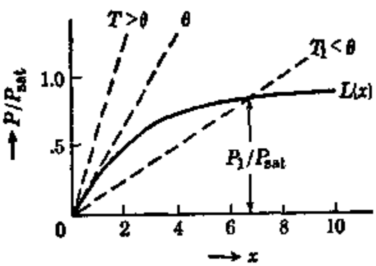


图 8-9．实曲线代表朗吉仿函数；对不同温度，表达式(8-7)给出虚线．$L(x)$ 在原点的斜率为 1/3．

$$kT_c/N\mu^2\gamma = \frac{1}{3} \text{ 或 } T_c = N\mu^2\gamma/3k = \theta \tag{8-8}$$

我們看到，(8-6) 和 (8-7) 仅仅只在原点处相交（注意，在这个模型里 $T_c = \theta$）．換句話說，在 $T > \theta$ 时就沒有自发极化．利用上述方法便可得出 P/P_s 与 T/θ 的函数关系，結果如图 8-10 所示．我們看到，在紧靠居里温度的下面，自发极化急剧增加，与实驗結果吻合（例如，与图 8-4 比較）．

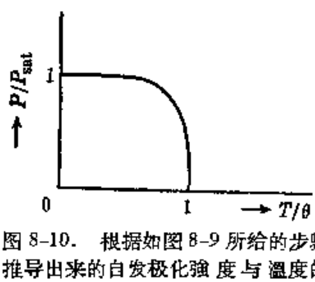


图 8-10．根据如图 8-9 所给的步驟推导出来的自发极化強度与温度的函数关系的示意图．

于是便可以得到結論，利用自

15) 可以证明，原点相当于一种不稳定的物理态，它也是这条直线和朗吉仿函数的一个公有点；但是，P_1 却相当于一种稳定的物理态．

由轉动的偶极子模型,則假設(8-2)可以解释(a)在居里点以上的居里-外斯定律;(b)在居里温度以下自发极化的可能性;(c)以及可以定性地說明在鉄电范围內 P/P_s 的正确的温度特性. 但是不能解释如在罗息盐里所观察到的、存在两个居里温度的事实.

值得指出的是下列两个量之間的关系: 在上述理論里出現的內場常数 γ; 及在鉄电体比热与温度的函数关系中在居里温度附近所观察到的非正常高峯. 在完全有序化了的状态里, 当所有偶极子互相平行时, 因为, 一般說来, 一个偶极子 $\boldsymbol{\mu}$ 在电場 $\boldsymbol{E}$ 里的能量为 $-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{E}$, 那么某个偶极子在所有其它偶极子的場里的能量就等于 $-\mu\gamma P_s$, 所以在有序态里单位体积的极化能便等于 $-N\mu\gamma P_s/2$,此处引入了因子 1/2,否則一对偶极子的能量就会計算两次. 现在当温度升高到居里温度以上时, 自发极化便减小到零. 显然,从完全有序态轉变到完全无序态时,对晶体必須供給一部分"额外"的热量. C_e 表示单位体积內的这种额外比热; 我們便可写出

$$\int C_e(T)dT = N\mu\gamma P_s/2 = \gamma P_s^2/2 \tag{8-9}$$

所以,若从实驗已知 $C_e(T)$和 P_s, 则我們能用(8-9)式計算內場常数 γ. 不过,若居里温度同居里常数为已知时, 也可由(8-4)求得 γ. 根据布拉特訥和默茲,我們得到了如下的結果[16]:

	从(8-9)得出的 γ	从(8-4)得出的 γ
罗息盐	2.1	2.2
$BaTiO_3$	0.044	0.049
KH_2PO_4	0.37	0.48

可以看到,这种吻合是相当好的,特别是因为三种物质的 γ 相差相当大. 布拉特訥和默茲把这一点作为对上述內場理論是有利的理由. 不过,在(8-4)和(8-9)之間能够得到吻合,似乎是从較此处所給的理由更为一般得多的考虑得来的, 上述結論可能是根据不足

16) H. Blattner and W. Merz, *Helv. Phys. Acta*, **21**, 210 (1948).

的[17].

8-4. 对偶极子理論的反对意見

可以就罗息盐的情况,对前节所述理論提出如下的反对意見:在蒸气中,H_2O 的偶极矩为 1.85 德拜单位;若假定在罗息盐里也是这样,便可算出自发极化的最大値为

$$P_s = N\mu = 1.52 \times 10^{22} \times 1.85 \times 10^{-18} = 28120 \text{ 静电单位}$$

而实驗値为 750 静电单位,小了 40 倍.而且,偶极子理論不能預料、如在罗息盐里所观察到的两个居里点.

反对偶极子理論更为有力的一个理由是属于理論性的,卽关于內場(8-2)的使用問題.事实上,若基于(8-2)式的偶极子理論是正确的話,則許多极化液体也可以是鉄电体;但是我們知道,鉄电物質是不多的.1936年昂薩格指出了(8-2)是不正确的,并可用如下的方法来理解其論点[18]:若在沒有外場时在电介質中考虑一个具有分子半径的球形空穴.假使在空穴的中心有一偶极子 μ,偶极子将使其周围物質极化,反轉来在空穴里,极化又产生一"反作用場".若电介質是均匀的,我們可以証明反作用場 $\boldsymbol{E}_r$ 也是均匀的并与偶极子 $\boldsymbol{\mu}$ 平行[19].显然,反作用場对偶极子并不产生轉动矩的作用.假使把这个系統放在一个均匀的外場 $\boldsymbol{E}$ 里,并用洛伦兹方法計算其內場,內場的一部分是由反作用場对时間的平均值所貢献的;这一部分等于 $E_r\langle\cos\theta\rangle$,此处 θ 是 $\boldsymbol{\mu}$ 与 $\boldsymbol{E}$ 之間的夹角,象上面着重指出过的一样,它并不使偶极子产生轉动矩.为了求得实际使偶极子取向的电場強度,則必須減去反作用場在外場方向上的分量.可以簡单地进行这种計算如下:首先把偶极子拿开并

17) 关于此点的討论参看,E. T. Jaynes, *Ferroelectricity*, Princeton, University Press, Princeton, 1953, 第一和第三章.

18) L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486 (1936); 同时可参看 C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, New York, 1952, pp. 63ff.

19) 参看,例如 C. J. F. Böttner, *op. cit.* 第三章;也参考习題 6-6.

計算空穴里的电場強度，这样得来的电場強度称为空穴場并等于

$$E_c = [3\epsilon/(2\epsilon + 1)]E \qquad (8\text{-}10)$$

(注意，这个場总是比洛伦兹場小). 利用公式 $P/E = (\epsilon-1)/4\pi$ 我們可以把(8-10)写成如下形式

$$E_c = E + 4\pi P/(2\epsilon + 1) = E + \gamma(\epsilon)P \qquad (8\text{-}11)$$

将这个式子与(8-2)式比較，我們看到 γ 不是一个常数，它与介电常数有关，而且当 ϵ 增加时 γ 就減小. 假使采用(8-10)而不用(8-2)作为使偶极子产生力矩的电場，自发极化的可能性便消逝了(参看习題 8-5). 虽然我們承認上述这个模型是过分簡化了的并需要改进，但这种論証使我們怀疑，建立在內場(8-2)之上的偶极子理論是否成立. 事实上，路廷格和提兹用在簡单立方晶格格点上占有偶极子的模型所作的計算表明，这样一个系統的稳定态为交替反向排列着的偶极子行列(参看图 8-11)[20]. 显然这种排列的总极化強度为零，它們只相当于所謂反鉄电的排列[21]. 看来好象是反鉄电物質的有三氧化鎢 (WO_3) 和鋯酸鉛 ($PbZrO_3$)[22].

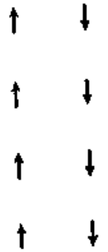


图 8-11. 偶极子的反鉄电排列.

8-5. 离子位移及 $BaTiO_3$ 在居里溫度以上的性質

在 8-3 节里我們已看到，用(8-2)型的公式来表示內場的偶极子理論能推出在居里溫度以上极化率的居里-外斯定律. 同时，在 8-4 节里我們已指出，不能把內場(8-2)当作是在偶极子上产生力矩的場. 不过，昂薩格在那里所提出的反对意見所指的并不是由电子位移和离子位移所引起的极化. 因此，就电子位移和离子位

20) J. M. Luttinger and L. Tisza, *Phys. Rev.*, **70**, 954(1946); **72**, 257 (1947).

21) C. Kittel, *Phys. Rev.*, **82**, 313, 729 (1951).

22) S. Roberts, *Phys. Rev.*, **83**, 1078 (1951); E. Sawaguchi, H. Mariwa, and S. Hoshino, *Phys. Rev.*, **83**, 1078 (1951).

移所引起的极化而言，(8-2) 型的内場仍旧可用. 在本节里将証明，若一种物质的介电常数比 1 大时，只靠电子位移及离子位移就能推出居里-外斯定律[23]. 乍看起来这是有些奇怪的，因为一般都是把 ϵ 与温度的密切依赖关系与存在着永久偶极子一事联系起来的.

为了討論的方便，我們假定克劳修斯-莫索提公式（建立在洛伦兹内場公式上的）对于某种非偶极子固体是适用的：

$$(\epsilon-1)/(\epsilon+2)=(4\pi/3)N\alpha=\beta N \qquad (8\text{-}12)$$

此处 N 为每立方厘米内的晶胞数，α 代表每个晶胞里的总极化率；并假定 α 与温度无关. 只要 ϵ 是属于 10 的数量級或者更小一些，由热膨胀所引起的 N 的任何改变对 ϵ 的影响就不会很大. 但是，若 $\epsilon\gg 1$，(8-12)式右边則接近于1. 从图 8-12 可以看出，使 βN 作很小的改变就可以使介电常数产生很大的改变. 为了要确定 ϵ 的温度系数，将(8-12)对 T 微分，再除以 N，便得

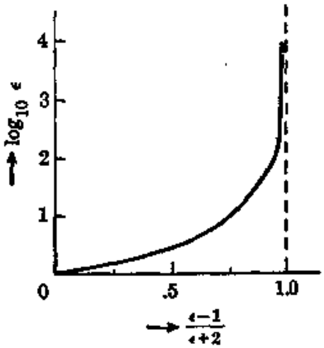


图 8-12. 介电常数 ϵ 的对数与 $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$ 的函数关系.

$$\frac{3}{(\epsilon+2)(\epsilon-1)}\frac{d\epsilon}{dT}=\frac{\beta}{N}\cdot\frac{dN}{dT}=-3\beta\lambda \qquad (8\text{-}13)$$

此处 λ 是此固体的綫膨胀系数. $\epsilon\gg 1$，所以 $(\epsilon+2)(\epsilon-1)\simeq\epsilon^2$，利用这一点便得

$$\int\frac{d\epsilon}{\epsilon^2}=-\int\lambda dT, \text{ 或 } \epsilon=\frac{1/\lambda}{T-\theta} \qquad (8\text{-}14)$$

最后一式的确具有居里-外斯定律的形式；居里温度 θ 在此作为一个积分常数而引入. 値得提到的是，居里常数等于綫膨胀系数的倒数. 对于 $BaTiO_3$ 而言，$\lambda\simeq10^{-5}$/度，此值与在 8-2 节里引用过

23) G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Science*, **109**, 632 (1949).

的居里常数的实驗值吻合得相当好．虽然克劳修斯-莫索提关系式(8-12)对 $BaTiO_3$ 适用这个假定是頗值得怀疑的，但此处所給的簡单推理已明确地指出，当 $\epsilon \gg 1$ 时，在介电常数与温度相依关系中，晶格膨胀是很重要的．

8-6. $BaTiO_3$ 的自发极化理論

因为只有相当少的物質具有鉄电性質，故在对这种現象所作的任何解释中，鉄电体的晶体結构似乎应該是很重要的．梅荷首先指出，若以戈德施米特半径为 $BaTiO_3$ 中各种离子的半径，我們发現，在氧八面体內可以容納 Ti^{4+} 离子的空隙比該离子本身的大小所要求的空隙要稍微大一些[24]．这种观察引起了一些理論性的尝試，以 Ti^{4+} 离子起主要作用的假設为基础来解释 $BaTiO_3$ 的鉄电性質．若只用 Ti^{4+} 离子的位移来解释 50,000 靜电单位的自发极化，我們将要求一个位移 d，使得

$$4Ned = 50{,}000 \text{ 或 } d \simeq 0.15 \times 10^{-8} \text{ 厘米}$$

看来这并不是不合理的．实际所需要的位移比这个数值还要小一些，因为 $BaTiO_3$ 的折射率較大 ($n = 2.4$ 或 $\epsilon_0 = 5.76$)．事实上，若利用洛伦茲-洛伦茨关系，便得

$$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = (4\pi/3) \sum_i (N_i\alpha_{ei} + N_i\alpha_{ai}) =$$

$$= 0.62 + (4\pi/3) \sum_i N_i\alpha_{ai} \qquad (8\text{-}15)$$

此处 α_{ei} 和 α_{ai} 为这个离子分别与电子位移和离子位移相联系的极化率[23]．現在，若使此式右边变为 1，ϵ 变成无穷大，便会产生自发极化．所以要用 Ti^{4+} 的位移来解释的部分将小于总极化的百分之三十八．

24) H. D. Megaw, *Trans. Faraday Soc.* **42A**, 224, 244 (1946).

梅孙和馬錫阿斯发展了一种理論[25]，假定 $BaTiO_3$ 的鉄电性質主要是由 Ti^{4+} 的位移引起的．这些作者假定 Ti^{4+} 的稳定位置不是在晶胞的中心(图 8-6)，而是有着六个稳定位置，相当于从中心向着围繞它的六个氧离子作了小的移动后所得的位置．在任意这样的一个位置上，晶胞就会具有一个偶极矩．他們更进一步假定了一种(8-2)型的內場，他們的理論与 8-3 节里討論过的偶极子理論基本上是类似的．不过，用这个理論不能得到与实驗吻合的結果[26]．关于 $BaTiO_3$ 的偶极子理論，簡直是不能接受的，这是根据下列事实推断出来的：測量出来的居里常数差不多是 10^4 絕对温度，而按(8-4)式居里常数应是 $393/\gamma$，此处 γ 肯定比 1 大．此外，在 8-4 节里所提出过的反对理由在此也适用．

曾經建议过的另一类理論，的确去掉了永久偶极子的假設，完全建立在电子位移及离子位移之上．这类理論的主要之点是在各离子的位置处計算內場．在前章里我們已經看到，洛伦兹內場 $E+(4\pi/3)P$ 只是当所有的离子按立方对称为其它的离子所包围时才适用．在 $BaTiO_3$ 里，Ba^{2+} 离子和 Ti^{4+} 离子的情形就是这样，而氧离子就不是．这类理論的有意义的特色是它明显地引入了鈣鈦矿結构的特点．不拟在此列举的內場計算指出，在鈣鈦矿的結构里，Ti^{4+} 离子和 O^{2-} 离子之間存在着一种強耦合作用，使得內場常数差不多为通常因子 $4\pi/3$ 的八倍[27]．所以在 Ti^{4+} 处的內場非常強，这一点，加上 Ti^{4+} 的电荷高及恢复力小，使我們得出結論，鈣鈦矿結构特别有利于产生鉄电性．不过，应該着重指出的是，在上述計算里，所計算的是在沒有移动过的离子处的內場．实际上我們感兴趣的是在移动过的离子处的內場．科亨曾經指出这

25) P. Mason and B. T. Matthias, *Phys. Rev.*, **74**, 1622 (1948)；以及 W. P. Mason, *Piezoelectric Crystals and their Applications in Ultrasonics*, Van Nostrand, New York, 1950.

26) 关于一个讨论，参看，例如，E. T. Jaynes, *op. cit.*, 第二章.

27) J. H. Van Santen and W. Opechowski, *Physica*, **14**, 545 (1948); J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **78**, 748 (1950).

是一个很严重的缺点，他証明，这将引起对內場作出相当大的过高估計[28]. 同时，所考虑的这种理論对关鍵性的实驗結果沒有解释：即是当温度下降时，$BaTiO_3$ 的自发极化方向按[001]，[011]，[111]的顺序发生改变.

另一种模型，假定氧离子位移在了解 $BaTiO_3$ 的特性中起着主要的作用；这种模型可以很自然地解释上述三种結构的轉变[29]. 德仿錫首先指出，当氧离子沿着垂直于四个包围它的 Ba^{2+} 离子平面移动較小时，恢复力大概是很小的[30]，这是由于 O^{2-} 离子在 Ba^{2+} 离子之間受到了強烈压挤的結果. 現在，在每一晶胞中有三个氧离子(因为六个氧离子中的任意一个是属于两个晶胞的)，可以用 O_x，O_y，O_z 来表示它們. 当晶体从居里点以上冷下来时，立方晶格会收縮，在居里点时三个氧离子中的一个，例如 O_z，被挤出了鋇离子的平面. 这样在每个晶胞中沿着 z 軸便产生了一个偶极矩，其中的一部分等于 $2ed_z$，此处 d_z 是 O_z 离子相对于 Ba^{2+} 平面的位移. 与此同时，这将使晶格可能沿一鋇离子平面收縮. 在居里温度时，便沿一个立方边开始形成一个与四方結构的 c 軸相当的极化方向. 当温度进一步下降时，O_x 离子和 O_y 离子相継从其正常位置被挤了出来，分别得出沿面对角綫[011]及体对角綫[111]方向的极化(把原来已經有了的极化以及其本身的极化合成起来). 这个模型与 8-2 节提到过的与极化方向改变相伴的結构改变是吻合的. 同时，X 射綫衍射的研究已經指出，O 离子相对于 Ba^{2+} 离子而言的确移动了 0.08—0.1 埃；根据这些測量，Ti^{4+} 的位移約为 0.06 埃 ($BaTiO_3$ 的立方边长为 4.00 埃)[31]. 这个模型的主要特点是把力学的力同电学的力合成起来了.

在定量方面，我們可以提出下列的簡单論証：从实驗中发現，

28) M. A. Cohen *Phys. Rev.*, **84**, 368 (1951).
29) E. T. Jaynes, *Phys. Rev.*, **79**, 1008 (1950).
30) A. F. Devonshire, *Phil. Mag.*, **40**, 1040 (1949).
31) H. T. Evans, *Acta Cryst.*, **4**, 377 (1951); W. Känzig, *Helv. Phys. Acta*, **24**, 175 (1951).

在四角系范围以內的晶体收縮与极化強度的平方成比例，并滿足下式

$$\Delta a/a = 1.2 \times 10^{-12} P^2 \qquad (8-16)$$

此处 a 是刚好在居里点以上的立方边长，Δa 是在四角系相里的收縮．現在，在立方相里，Ba^{2+} 离子半径同 O^{2-} 离子半径的和等于 $a/\sqrt{2}$．假定氧离子从鋇离子平面被挤出了一个距离 z，并假定离子的半径不变，同时假定氧离子与鋇离子总是互相接触的．参考图 8-13 可以断定，若 Ba^{2+} 离子正方块的新边长为 $(a-\Delta a)$，我們必定得到

$$(a-\Delta a)^2/2 = a^2/2 - z^2$$

若 $\Delta a/a \ll 1$，則得

$$\Delta a/a = (z/a)^2 \qquad (8-17)$$

仅仅由氧离子位移所产生的每单位体积的偶极矩为 $P_{O_z} = 2ez/a^3$，从(8-17)式便得

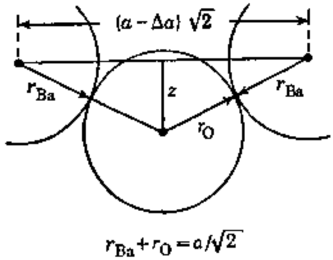


图 8-13．在 (110) 平面中鋇离子和移动了的氧离子的相对位置．

$$\Delta a/a = (a^4/4e^2)P_{O_z}^2 = 2.8 \times 10^{-12} P_{O_z}^2 \qquad (8-18)$$

比較(8-16)和(8-18)指出，两个表达式具有相同的形式，同时若 P_{O_z} 是总极化的三分之二，則两者得到定量的吻合．虽然氧离子位移的理論有可取之处，但最近中子衍射測得到的結果指出，在經过轉变时，氧八面体簡直沒有什么变形，与这个理論是矛盾的．所以我們必然得出結論，这个問題仍然沒有得到完滿的解决[32]．

8-7. 鉄电体相变的热力学

利用热力学的討論方法来研究一种鉄电体在轉变温度 T_c 附近的行为，会是有意义的．热力学理論的优越性在于它与特殊的原子模型无关，于是可以推出一般性的結論．虽然这样的理論不

32) G. Shirane, F. Jona, and R. Pepinsky, *op. cit.*

能提供使某种物質产生鉄电性質的物理机制，但它却能指出在原子模型中我們必須寻找的某些特性．下面将要討論，由德仿錫所发展的鉄电性热力学理論的一些要点[33]．

考虑一种在 $T < T_c$ 时为鉄电体的固体．假設外压強为零，外加电場也为零．若晶体在給定温度下处于平衡态，其自由能 F 应为最小．为簡单計，我們将假定，在鉄电区域內晶体沿一个单軸产生自发极化；罗息盐，KH_2PO_4 以及 $BaTiO_3$ 的上轉变情况就是这样．用 F_0 表示沒有极化时晶体的自由能，极化后晶体的自由能可以展成极化強度的冪級数

$$F - F_0 = \frac{1}{2} c_1 P^2 + \frac{1}{4} c_2 P^4 + \frac{1}{6} c_3 P^6 + \cdots \qquad (8\text{-}19)$$

系数 c 为温度的函数；为了将来方便我們引入了一些数字因子．注意，因为我們要求沿极化軸上"正"、"負"两种极化的自由能是一样的，所以 F 只包括 P 的偶数冪．在热平衡时 $(\partial F/\partial P)_T = 0$，这使自发极化滿足方程式

$$0 = c_1 P_s + c_2 P_s^3 + c_3 P_s^5 + \cdots \qquad (8\text{-}20)$$

我們看到，$P_s = 0$ 总是这个方程的一个解，若 c_1 为正，則此解相当于自由能的一个极小值．若 c_1, c_2, c_3 都为正，則 $P_s = 0$ 相当于自由能的唯一极小值，于是就不会出現自发极化．不过，若 c_1 由于温度变化的結果而变为負时，則在 $P_s = 0$ 时 F 会有一个极大值，于是 P_s 至少有一个异于零的値使 F 为极小，即是，会出現自发极化．所以，若 c_1 随着温度連續地从正値变到負値，晶体的平衡态就会从一个非极化的状态变到一个自发地极化了的状态．为了要討論晶体在轉变温度附近的性質，我們将考虑两种特別有意义的情形．

(i) 二級相变　若系数 c_2, c_3, ⋯都为正，当温度下降时 c_1 値由正变到負，便可得出如图8-14a所示的自由能曲綫．与此相当的

33) 关于这一工作的綜論，参看 A. F. Devonshire, "Theory of Ferroelectrics" *Advances in Physics* (Quarterly suppl. of *Phil. Mag.*), **3**, April 1954, p.85.

自发极化与温度的关系如图 8-14b 所示。相变温度相当于 $c_1=0$。

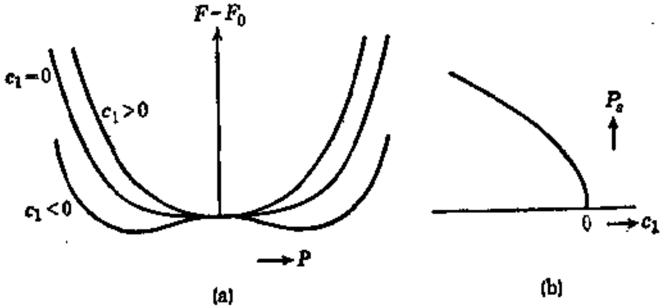


图 8-14． 二级相变． 在(a)中对于各种 c_1 值给出了自由能与极化的函数关系的示意图；在 (b) 中给出了自发极化与 c_1 的函数关系．临界温度相当于 $c_1=0$. [取自 Devonshire，参考 33]

假定(8-20)式里的 c_3 项是可以忽略的，那末便可得出自发极化

$$P_s^2 = -c_1/c_2 \qquad (8-21)$$

注意，P_s 是温度的連續函数．这类轉变并无潛热与之相伴，不过比热有一突变点，故称之为**二級相变**，下面还要回头来再討論这一点。

让我們現在考虑晶体在轉变点以上和轉变点以下的极化率．为了这个目的，我們必須对晶体加上一个小的电場．对外压为零而外电場为 E 的晶体，按热力学便可写出

$$dF = -SdT + EdP \qquad (8-22)$$

所以可以把外場写成 $E=(\partial F/\partial P)_T$．在轉变温度以上，外場小时极化也就小，在此区域内，我們可以把(8-19)式右边除去第一項以外的所有項都省略掉，当 $T > T_c$ 时，于是我們得到

$$E = \partial F/\partial P = c_1 P,\ 和\ 1/\chi_a = dE/dP = c_1 \qquad (8-23)$$

此处 χ_a 是在临界温度以上的极化率，显然系数 c_1 等于极化率 χ_a 的倒数．不过我們知道，在这种温度范围内，极化率是由居里-外斯定律 $\chi_a = C/(T-\theta)$所給定的，所以 $c_1=(T-\theta)/C$，此处 C 为居里常数．不过，因为在 T_c 处的轉变与 $c_1=0$ 相当，于是我

們得到 $\theta = T_c$，及

$$c_1 = (T - T_c)/C = 1/\chi_a \qquad (8\text{-}24)$$

在鉄电区內，用与(8-19)及(8-23)式类似的方法我們得到

$$E = c_1P + c_2P^3 \text{ 或 } 1/\chi_b = dE/dP = c_1 + 3c_2P^2 \qquad (8\text{-}25)$$

此处 χ_b 是在轉变温度以下的极化率；在(8-19)里已經略去冪数 $\geqslant 6$ 的項. 当外場較小时，在此范围內 $P \simeq P_s$，所以按(8-25)和(8-21)我們得到

$$1/\chi_b = -2c_1 \qquad (8\text{-}26)$$

若我們假定，在 T_c 的鉄电区一边，c_1 与温度的关系仍旧由(8-24)所給定，則得

$$1/\chi_b = 2(T_c - T)/C \qquad (8\text{-}27)$$

在轉变温度的两边，由(8-24)和(8-27)所給出的极化率的倒数与温度的相依关系表示如图8-15a. 注意，在鉄电范围的斜率是在轉变温度以上的斜率的两倍.

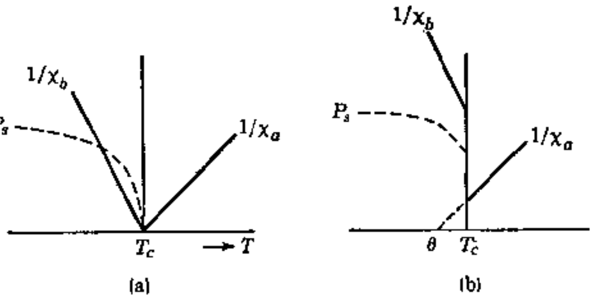


图 8-15. 在临界温度附近，极化率的倒数与温度的关系. (a)一个二級相变的情况，(b)在一个一級相变中的情况. 用虚线画出了相应的自发极化；在 T_c 处，在(a)中的 P_s 是连续的，在(b)中的 P_s 是不连续的.

上面談到所討論的轉变是一个二級相变，与此相联系，让我們討論一下与自发极化相联系的熵. 按(8-22)和(8-19)，熵由下式所給定，

$$S = -(\partial F/\partial T)_P = S_0 - \frac{1}{2}P^2(\partial c_1/\partial T) -$$

$$-\frac{1}{4}P^4(\partial c_2/\partial T)+\cdots$$

此处 S_0 是晶体未极化时的熵. 在一級近似程度上我們可以写出

$$S-S_0\simeq-\frac{1}{2}P^2(\partial c_1/\partial T) \tag{8-28}$$

因为在所討論的情形里 P 是温度的連續函数,同时因为在 T_c 处P^2 的斜率有一突变点,所以比热必然有一突变点,但是沒有潛热,卽轉变是一个二級相变. 在罗息盐及 KH_2PO_4 里观察到了这种类型的轉变.

(ii) 一級相变　我們已經証明,自发极化要求系数 c_1 为負. 而且我們也曾証明,若 c_2 同时又为正时,则将产生一种二級相变. 現在我們将討論 c_2 为負而 c_3 为正的情形. 在这种情形中,自由能曲綫可能有两种极小值,一种是极化为零的,另一种是极化不为零的. 当温度降低时若 c_1 从正变到負,便得到如图 8-16a 型的

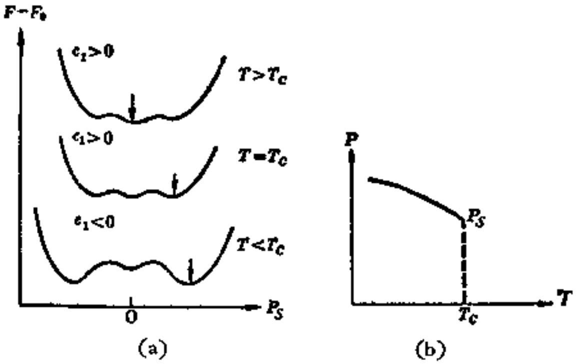


图 8-16. 一級相变. 在(a)中对不同的 c_1 值给出了自由能与 P 的函数关系. 在(b)中给出了自发极化与 T 的函数关系; 注意在 T_c 处的突变. (翻译时已将此图换过——译者)

自由能曲綫. 若自由能的相当于 $P_s=0$ 的极小值与相当于 P_s 不等于零的极小值变成相等时,便发生从非极化状态到自发极化状态的轉变. 显然,在这种情形中,在临界温度处,极化将从等于零的值跳跃到某个不等于零的值,卽是,如图 8-16b 所示,极化作为

温度的函数会在 $T = T_c$ 处有一个突变点。按照 (8-28)，熵在 $T = T_c$ 时也将是不連續的，于是具有潛热，所以轉变是一个一級相变。

若无外場时，根据平衡条件 $(\partial F/\partial P)_T = 0$ 并根据(8-19)我們得到自发极化值不等于零的方程

$$0 = c_1 + c_2 P_s^2 + c_3 P_s^4 + \cdots \tag{8-29}$$

在临界温度 T_c 处 $P_s(T_c)$ 最应当滿足(8-29)以及上面提到过的条件 $F(T_c) = F_0(T)$。按(8-19)我們也得到

$$0 = \frac{1}{2} c_1 P_s^2(T_c) + \frac{1}{4} c_2 P_s^4(T_c) + \frac{1}{6} c_3 P_s^6(T_c) + \cdots \tag{8-30}$$

根据这个方程并将(8-29)应用到临界温度我們便得到关系式

$$P_s^2(T_c) = -\frac{3}{4}(c_2/c_3);\ c_1 = \frac{3}{16}(c_2^2/c_3);$$

$$P_s^4 = (T_c) = 3c_1/c_3 \tag{8-31}$$

这些結果中的第一个指出，在临界温度处极化是不連續的（图 8-16b）。

我們現在将考虑在临界温度两边的极化率。象在情形 (i) 里一样，在 T_c 以上的范围內系数 c_1 仍旧等于$1/\chi_a$。在此范围內，极化率服从居里-外斯定律，所以

$$\chi_a = C/(T-\theta) \text{ 及 } c_1 = (T-\theta)/C \tag{8-32}$$

如在 8-1 节里提到过的一样，此处 θ 比 T_c 略微要小一些。用如在情形 (i) 里一样的推論，同时利用(8-31)，讀者可以証明在临界温度以下的极化率为

$$1/\chi_b = 4c_1 \tag{8-33}$$

按照 (8-32)，在临界温度处 c_1 等于 $(T_c-\theta)/C$，在紧靠 T_c 的上下的温度范围內，极化率由下式給定，

$$1/\chi_a = (T_c-\theta)/c \text{ 及 } 1/\chi_b = 4(T_c-\theta)/C \text{ 此处 } T = T_c \tag{8-34}$$

在图 8-15b 中給出了极化率的倒数在通过轉变温度时的情况。

应当在此指出，关于某一特殊鉄电轉变是不是属于一級相变，

从所謂的"双滞迴綫"实驗可以得到具有决定性的証据,在这种实驗中,我們在略高于临界温度T_c处用一个較強的电場引起了相变.罗伯茲首先在陶瓷鉄电物質里获得了这种感生的相变.最近默茲又在一种很好的$BaTiO_3$单晶里观察到这种特性[34].在正常轉变温度以上几度处,对晶体加一強交流电場.当沒有外場时,晶体是非鉄电的,但当外場达到某临界値时,极化便急剧上升,若此时将电場反向,便观察到滞迴綫.不过,滞迴綫并不是完全的,当外場較低时,它又再显示正常的行为(图8-17).只当鉄电轉变为一級相变时才能用这种方法获得双滞迴綫;可如下来了解这一点:在沒有外場时,只是当图8-16a中的自由能在$P_s = 0$时的极小值与它在自发极化不等于零时的极小值相等时,才能发生轉变.不过,若晶体受到外場E作用时,则是当$F - EP$(而不是F)的值与它在原点处的极小值相等时才能出現感生的轉变.显然只是当自由能是属于图8-16a型的曲綫时,才能出現这种感生的轉变.若它是属于图8-14a型的曲綫则不会出現这种轉变.所以双滞迴綫实驗可以分辨出一級相变与二級相变.因为在$BaTiO_3$里观察到了双滞迴綫,所以这种物質的上轉变点显然是一个一級相变点.我們应該指出的是,因为在紧接T_c以下,即令是一个二級相变,P_s也将急剧上升,所以通过測量自发极化与溫度的函数关系来分辨一級相变与二級相变通常不可能是十分明确的.关于鉄电性热力学理論的更詳細的情形及关于反鉄电的討論,讀者可以参考德仿锡的文章(A. F. Devonshire,

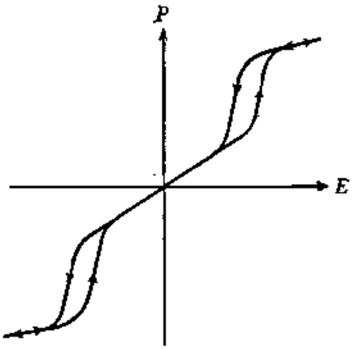


图8-17. 在$BaTiO_3$中在略高于转变温度处所观察到的一种双滞迴线的示意图.

34) S. Roberts, *Phys. Rev.*, **85**, 925 (1952); W. J. Merz, *Phys. Rev.*, **91**, 513 (1953).

前面引过).

8-8. 鉄电畴

在 8-2 节里曾經提到过,当罗息盐晶体冷到居里温度以下时,沿正交系 a 軸的方向将开始产生自发极化. 不过,一般說来,并不是在整个晶体里自发极化的方向都是一样的; 某些区域是沿正 a 方向极化的,另一些区域则是沿負 a 方向极化的. 我們称这些区域为畴,畴与畴之間的边界称为畴壁. 在罗息盐晶体中各畴是沿相反的方向极化的. 在 KH_2PO_4 里也只能沿一个軸卽四方結构的 c 軸的方向产生自发极化. 所以它的畴結构与罗息盐的畴結构类似. 在 $BaTiO_3$ 里,可以沿三个立方边的任意一个边产生自发极化,故自发极化有六个可能的方向. 所以 $BaTiO_3$ 的畴結构比其它两种鉄电体的畴結构要复杂得多.

鉄电物质中的鉄电畴与鉄磁物质中的外斯畴有类似之处,不过,如下面将要看到的一样,在它們的形成及产生方面有着某些有意义的差別. 用X射綫及光学研究肯定了铁电畴的存在[35],据此可以解释,在居里温度以下晶体可能具有非常小或等于零的总极化強度. 将外場加在这样的晶体上,沿外場方向极化了的畴的大小及数目都会增加. 若将外場反向,这种步驟便在 P 对 E 的曲綫中引入滞后效应,因而引起介电損失. 这种損失与滞迴綫的面积及外加交流电場的頻率成比例.

因为鉄电体为双折射物质,故有可能用光学方法来观測鉄电畴. 例如,在 $BaTiO_3$ 里光軸与自发极化方向重合. 在正交的尼科耳稜鏡之間,通过显微鏡观察,一个沿垂直于晶面方向极化了的畴是黑暗的. 但是,除开光的极化方向是平行或垂直于畴的极化方

---

35) B. T. Matthias and A. Von Hippel, *Phys. Rev.*, **73**, 1378 (1948); P. W. Forsbergh, *Phys. Rev.*, **76**, 1187 (1949); Blattner, Känzig, Merz, and Sutter, *Helv. Phys. Acta*, **21**, 207 (1948); W. J. Merz, *Phys. Rev.*, **95**, 690 (1954).

向之外，沿平行于晶面方向极化了的畴将是光亮的．所以有可能看到畴并研究畴結构的改变．在鈦酸鋇里，因为可以沿三个互相垂直的方向产生自发极化，故相邻畴的极化方向或者相差 90° 或者相差 180°．我們便分别称这些畴壁为 90° 壁或 180° 壁．只是当外电場或力学的应力使晶体产生了应变时，才可能看到 180° 壁．

默玆对 $BaTiO_3$ 中的畴的形成及畴壁的运动做了些有趣的实驗[36]．他的工作指出，当外場沿着与自发极化相反的方向作用时，就会产生很多新的呈針形的寬度为 10^{-4} 厘米的畴（图 8-18）．这些新畴主要是沿着向前方向而不是向旁边的方向长大的．这种性質与鉄磁物質的性質是完全不同的，在鉄磁物質中，是由于具有正确磁化方向的畴通过畴壁向旁的运动而长大，使得磁化方向改变的．这說明，电偶极子之間沿向前方向的耦合作用比旁向的耦合作用要大得多．在这里我們要提醒讀者注意参考在 8-4 节之末介紹提夏和路廷哲的計算时所作的評論[20]．默玆提出了一些半定量的解释肯定了上述的性質：当我們估計反平行畴之間每平方厘米畴壁面积上的能量并使之对畴壁的各种不同厚度取极小值时，我們发現，畴壁厚度应是几个晶格常数的数量級．与此不同的是，在鉄磁物質里畴壁的厚度属于 300 个晶格常数的数量級．所以在 $BaTiO_3$ 里把畴壁向旁移动一个晶格常数所要求的能量差不多等于畴壁本身的能量．在鉄磁物質里，把畴壁移动一个晶格常数的距离，只需要总壁能的 1/300．

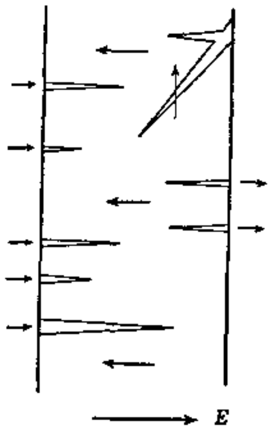


图 8-18．在外場 E 的作用下所产生的新的反平行电畴的示意图．

36) W. J. Merz, *Phys. Rev.*, **95**, 690 (1954).

在罗息盐及 KH_2PO_4 中，我們发現疇壁厚度也是比鉄磁物质里的疇壁要小得多[37]。

鉴于在鉄电物质里，沒有或者至少不常出現疇壁的旁向运动，所以針形新疇的成核問題，对于了解在外場作用下的极化反向，便成为一个很重要的問題了。

参 考 文 献

W. G. Cady, *Piezoelectricity*, McGrow-Hill, New York, 1946.

A. F. Devonshire, "Theory of Ferroelectrics", *Advances in Physics* (Quarterly Supplement of *Phil. Mag.*) Vol. 3, April 1954, p. 85.

P. W. Forsbergh Jr., "Piezoelectricity, Electrostriction and Ferroelectricity", *Encyclopedia of Physics*, Springer, Berlin, 1956, Vol. 17, pp. 264—391.

E. T. Jaynes, *Ferroelectricity*, Princeton University Press, Princeton, 1953.

W. P. Mason, *Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics*, Van Nostrand, New York, 1950.

G. Shirane, F. Jona, and R. Pepinsky, "*Some Aspects of* Ferroelectricity", *Proc. IRE*, December, 1955. p. 1738.

习 題

8-1. 令 P 为一种鉄电固体的自发极化强度，并令 γP 为內場。証明此物质的"额外比热"由 $C = -(\gamma/2)(dP^2/dT)$ 所给定。在偶极子理论中，画出比热对溫度的曲线，并証明在临界溫度时每个偶极子的比热等于 $3k/2$。

8-2. 在梅孙和马锡阿斯关于鈦酸鋇的鉄电性理论中，假定 Ti^{4+} 离子具有六个稳定的位置，相当于从晶胞中心向周围的六个氧离子作了小位移所得的位置。若由于这种位移所引起的偶极子的绝对值为 μ，若沿一立方边加一外場，証明由于这些偶极子所引起的极化强度为

$$P_d = N\mu \frac{\sinh(\mu E_i/kT)}{\cosh(\mu E_i/kT) + 2}$$

此处 N 为单位体积中的晶胞数，E_i 为內場。引入近似 $\mu E_i \ll kT$，并将此结果与自由转动偶极子的结果比较。若更进一步假定，內場由 $E_i = E + \gamma(P_d + \alpha E_i)$ 所给定，此处 α 代表不考虑 Ti^{4+} 的位移时单位体积中的极化率。証

37) T. Mitsui and J. Furuichi, *Phys. Rev.*, **90**, 193 (1953); W. Känzig and R. Sommerhalder, *Helv. Phys. Acta*, **26**, 603 (1953).

明，只是在临界温度 $T_c = (\gamma N\mu^2/3k)(1-\gamma\alpha)$ 以下才可能出现自发极化. 进一步証明,此物质的介电常数为

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi}{1-\gamma\alpha}\left(\alpha + \frac{1}{\gamma}\cdot\frac{T_c}{T-T_c}\right)$$

8-3. 讨论一种关于生长较大片状 $BaTiO_3$ 单晶的实验方法（参看 J. F. Remeika, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 940 (1954)).

8-4. 讨论用X射线和中子衍射研究鉄电物质和反鉄电物质的结果. 参看,例如, G. Shirane, F. Jona and R. Pepinsky, *op. cit.*

8-5. 考虑一个偶极子系统，并假定作用于一个给定偶极子的場等于空穴場(8-11). 若每立方厘米中有 N 个偶极子,証明此系统的介电常数为

$$\epsilon = 1 + \frac{3}{4}[4\pi N\alpha - 1 + (1 + 8\pi N\alpha/3 + 16\pi^2N^2\alpha^2)^{1/2}]$$

此处 $\alpha = \mu^2/3kT$. 此结果说明,在任何有限温度, ϵ 是有限的,即是,此系统为非鉄电的.

第九章　金属的自由电子理論

在这一章里将討論索末菲以及其他的人所发展的金属的自由电子理論．电导率、霍耳效应、及其它的輸运現象将分开来在第十一章里討論．在討論里假定讀者对附录 B, C, D, 和 E 里的材料是熟悉的．参考符号如 D-7 代表附录 D 里的公式 7，等等．

应該着重指出的是，在下面采用的模型里，假定了有自由电子存在．关于为什么只是在某些物质里而不是在另一些物質里出現传导电子的問題，要到下章才討論．

9-1．經典理論的困难

金属的显著的特性是电导率高和热导率高．所以，在电子发現后不久，一些研究者，特别是德魯德和洛伦兹，便企图在假設金属包含有若干“自由”电子的基础上来解释这些性质．假定自由电子可以在晶格里运动，因而它会与原子碰撞（参看第十一章）．这些理論是在二十世紀初得到发展的，自然便引用了波耳兹曼統計．这些理論的最大成就之一是能与第十一章里要討論的魏德曼-弗兰兹定律半定量地吻合．

不过，在經典的电子理論里存在着一些严重的困难，其中之一是这样的：根据經典統計力学，一个自由电子的平均动能为 $3kT/2$．所以若一种金属在每克原子內含有 N 个自由电子，电子的总动能应該是 $3NkT/2$．与之相应的比热应該是每克原子 $3Nk/2$．从測量出来的金属的光学反射系数看来，我們必須假定自由电子数为每个原子有一个自由电子的数量級．这相当于电子的比热是 $3R/2\simeq3$ 卡/克原子·度．另一方面，与晶格振动相联系的比热（在高温时）是 $3R$ 克原子$^{-1}$．于是我們得出結論，金属的比热比絕緣体的大約要高百分之五十．不过，实驗表明，任何

与电子气相联系的比热都是非常小的．在經典理論里碰到的、与刚才提到过的困难密切相关的另外一种困难，是关于自由电子的磁学性质的困难．每个电子有一个与自旋相联系的磁矩，同时根据經典理論，这应該引起一种与温度成反比的順磁磁化率．然而，实驗表明，金属的順磁性几乎是与温度无关的．

在下面我們将看到，若采用量子統計，則两种困难都能免除．

9-2. 自由电子模型

在金属里或者在任何固体里，一个电子是处在所有原子核及所有其它电子的作用場里的．于是可以預期，这样一个电子的势能应当是周期性的，其周期卽晶格的周期．不过，在索莫菲所用的模型里，假設那些引起电导率的“自由”电子所受到的势能，在金属里到处都是一个恆量[1]．因为在室温时我們沒有观察到金属发射电子，看来似乎很明显，在金属內部靜止的电子的势能比在金属外靜止的电子的势能要低一些．这是用相当簡单的理論的推証所肯定了的[2]．在一些問題里，可以把一个电子在跨过金属-眞空边界时的势能的改变 E_s 当作是陡变的(参看图 9-1)．不过，在某些問題里，却有必要对表面处的势能变化作較为詳細的考虑(参看 9-8 节)．于是我們便得到一个如图 9-1 所示的物理模型：一个深度为 E_s 的势能盒子代表金属的內部；在这个模型中以电子在金属外面靜止时的势能为参考，通常称此势能



图 9-1．索莫菲模型．E_s 为在金属內部靜止的一个电子与在眞空中靜止的电子之間的能量差．在 $T=0$ 时，所有 E_F 以下的能级都被填滿了，所有較此为高的能级則是空着的(参看 9-3 节)；功函数 $\phi=E_s-E_F$．

1) A. Sommerfeld, *Z. Physik*, **47**, 1 (1928)； 同时参看 A. Sommerfeld and H. Bethe, *Handbuch der Physik*, Vol. 24/2 所写的一篇文章．

2) 参看，例如，H. Fröhlich, *Elektronen Theorie der Metalle*, Springer, Berlin, 1936, p. 11．

为眞空能級.

也許値得提到的是,可以用慢电子(几百电子伏的电子)衍射实驗定出 E_s. 一个从金属外面打到金属上的具有初能量为 E_0 的电子在进入金属时就会获得能量 E_s. 我們可以証明(参看习题 9-1),衍射图紋中极大点的位置是由量 $[(E_0+E_s)/E_0]^{1/2}$ 所决定的. 所以从晶格結构及 E_0 便可能测定 E_s. 对于鎳而言,用这种方法我們得到 $E_s = 14.8$ 电子伏[3]. 一般說来,E_s 的数量級为十电子伏.

在索莫菲模型里,假定自由电子就是組成金属的原子中的价电子. 于是假定每个碱金属原子中包含一个自由电子; 每个鋁原子有三个自由电子.

現在要討論的第一个問題是,密度約为每立方厘米 10^{22} 的"自由电子气"的能量分布.

9-3. 費米-狄喇克分布

为了方便,我們定义在金属里静止的自由电子的能量为零,即是,选择势能盒子的底作为零点. 于是根据附录 B,一个电子的允許能級由下式决定,

$$E = P^2/2m = (\hbar^2\pi^2/2mV^{2/3})(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \qquad (9\text{-}1)$$

此处 V 为金属的体积,n_x, n_y, n_z 为 ≥ 1 的整数. 每一組整数 n_x, n_y, n_z 定出一个空間座标为 x, y, z 的允許波函数. 据此可以証明,在动量范围 p 和 $p + dp$ 之間的允許波函数的数目是 $4\pi p^2 dpV/h^3$(参看附录 B). 若是把电子具有可以取两个可能值的自旋这一事实考虑进去,便可断定,与动量范围 dp 相联系的可能态(即是,包括自旋的波函数)的数目等于

$$Z(p)dp = 8\pi p^2 dpV/h^3 \qquad (9\text{-}2)$$

写出一个在能量范围 E 与 $E + dE$ 之間的可能态数的公式常常是

3) C. Davisson and L. H. Germer, *Phys. Rev.*, **30**, 705 (1927); H. Bethe, *Ann. Physik*, **87**, 60 (1928).

較为便利的. 在(9-2)中用 E 来代替 $p^2/2m$ 便可容易地得到这样一个表达式,即是

$$Z(E)dE = CE^{1/2}dE, \text{此处}$$

$$C = 4\pi V(2m)^{3/2}/h^3 \quad (9\text{-}3)$$

图 9-2 为函数 $Z(E)$ 的示意图. 因为电子服从泡利不相容原理,故我們必須引用費米-狄喇克統計来求出在温度 T 时实际上为自由电子所占据的态. 令 $N(E)dE$ 代表占据的态中 E 与 $E+dE$ 之間的电子数,由(D-10)便得

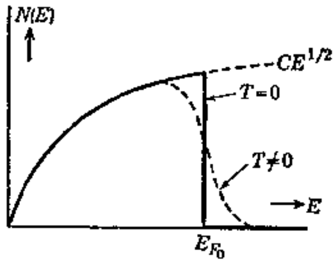


图 9-2. 曲线 $CE^{1/2}$ 表示(9-3)式所确定的 $Z(E)$; 用 $F(E)$ 乘 $Z(E)$ 便得到能量的分布 $N(E)$.

$$N(E)dE = Z(E)F(E)dE, \quad \text{其中} F(E) = \frac{1}{e^{\alpha+E/kT}+1} \quad (9\text{-}4)$$

此处 α 为一参数, $F(E)$ 称为費米函数. 注意 $F(E)$ 仅仅表示可能态被占据了的分数. 在金屬里当每个原子大約只具有一个自由电子时, 可以預期在室温的电子气是高度簡并化的. 这就意味着 $e^\alpha < 1$,于是我們可以写出(参看附录 D)

$$e^\alpha = e^{-E_F/kT} \quad (9\text{-}5)$$

此处 E_F 称为費米能级; 其物理意义在下面便会明白. 利用这种符号我們便可写出

$$F(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT}+1} \quad (9\text{-}6)$$

在討論能量分布时,将不同的温度范围分开来討論是方便的:

1. $T=0$. 在絕对零度时,費米函数具有这样的性质:

$$\left.\begin{aligned} F(E) &= 1, \quad \text{若 } E < E_{F_0} \\ F(E) &= 0, \quad \text{若 } E > E_{F_0} \end{aligned}\right\} \quad (9\text{-}7)$$

所以在絕对零度时,所有低于 E_{F_0} 的可能态都被占据了,所有高于 E_{F_0} 的可能态都是空着的. 因此 E_{F_0} 的物理意义便是, 它表示在 $T=0$ 时被占据了的最高的能級(参看图 9-2 和 9-3). 用单位体

积內的自由电子数来算出 E_{F_0} 是有意义的. 一般說来，我們必須滿足条件

$$\int_0^{\infty} N(E)\,dE = \int_0^{\infty} Z(E)F(E)dE = N \tag{9-8}$$

由于(9-7)和(9-3)式,此式給出

$$N = C\int_0^{E_{F_0}} E^{1/2}\,dE \text{ 或 } E_{F_0} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} \tag{9-9}$$

注意，E_{F_0} 主要决定于单位体积內的电子数 n. 由(9-9)式計算出来的一些金属的 E_{F_0} 值列如表 9-1. 我們看到，E_{F_0} 約为几个电子伏的数量級. 这便把經典統計和費米統計之間的非常重要的差别显示出来了. 在前一情形中，所有电子的能量为零. 若要使"經典电子"具有一个电子伏的能量，就要求温度大約为 5000°K.

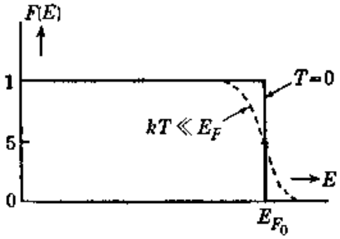


图 9-3. 在绝对零度及在温度 $T \ll E_F/k$ 时的费米分布。

表 9-1. 由(9-9)算出的一些金属的費米能級及功函数 Φ(实驗值)

金　属	价	E_{F_0}（电子伏）	Φ（电子伏）
Na	1	3.1	2.28
K	1	2.1	2.22
Cu	1	7.0	4.45
Ag	1	5.5	4.46
Ba	2	3.8	2.51
Al	3	11.7	4.20

在絕对零度时电子的平均动能可以从下式算出来

$$\langle E_0\rangle = \frac{1}{N}\int_0^{E_{F_0}} EZ(E)dE = \frac{2}{5}\,CE_{F_0}^{5/2}/N \tag{9-10}$$

从这个式子及(9-9)消去 C,立即得到

$$\langle E_0 \rangle = \frac{3}{5} E_{F_0} \qquad (9\text{-}11)$$

2. $kT \ll E_F$. 对于金属融点以下的所有的温度，kT 与 E_F 相比都是很小的(在室温下，kT 只有 0.025 电子伏)．由費米函数的定义(9-6)可知，当 $E = E_F$ 时，$F = 1/2$．所以可以这样說明 E_F 的物理意义：在費米能級上，有电子占据的几率是 1/2．在 $T > 0$ 时費米函数的一个例子如图 9-3 中虛綫所示．对于在 E_F 以下而 $(E_F - E) \gg kT$ 的能量而言，$F(E)$之值实际上仍然为 1，即是，在此范围內的能量分布基本上与 $T = 0$ 时相同．只是在比 E_F 小几个 kT 的附近，$F(E)$才开始降落到 $T = 0$ 时的值以下．

对于 $(E - E_F) \gg kT$ 的能量而言，我們可以略去(9-6)式分母中的 1，而得出

$$F(E) \simeq e^{-(E-E_F)/kT}\text{，若 } E - E_F \gg kT \qquad (9\text{-}12)$$

所以，在此范围內，費米分布便变得与玻耳茲曼分布相同；在这个意义上人們称之为"玻耳茲曼尾部"．

在这种情形中，費米能級和电子的平均动能分别决定于积分

$$N = \int_0^\infty Z(E) \frac{dE}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \qquad (9\text{-}13)$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty Z(E) \frac{E\,dE}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \qquad (9\text{-}14)$$

关于这些积分的計算可以在別的地方找到，此处写下其結果就行了[4]：

$$E_F \simeq E_{F_0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_{F_0}}\right)^2\right] \qquad (9\text{-}15)$$

$$\langle E \rangle \simeq \langle E_0 \rangle \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_{F_0}}\right)^2\right] \qquad (9\text{-}16)$$

下标 0 指的是 $T = 0$ 时的量．我們观察到，当 T 增加时，E_F 将略微

---

4) 参看，例如，F. Seitz, *Mordern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940, pp. 146 ff. 关于牵涉到(9-13)型积分的数值表参看 J. McDougall and E. C. Stoner, *Phil. Trans.*, **A237**, 67 (1929).

减小而$\langle E\rangle$将略微增大．由于在上两式中出现的因子$(kT/E_{F_0})^2$，我們可以立即断定这些改变是較小的．例如，若$E_{F_0}\approx 5$电子伏，在室温下这个因子$\sim 2\times 10^{-5}$．所以，在实际情况中，可以把費米能級当作是一常数．

9-4. 电子的比热

一个电子的平均能量的表达式(9-16)，对在9-1节提到过的比热問題有一个很重要的結果．事实上，从(9-16)式立即可得每个电子的定体比热

$$c_V = d\langle E\rangle/dT \simeq 5\pi^2k^2T\langle E_0\rangle/6E_{F_0}^2$$

利用(9-11)式可将此式写成

$$c_V = \pi^2(kT/2E_{F_0})k = \pi^2(T/2T_F)k \qquad (9\text{-}17)$$

此处T_F是由$kT_F = E_F$所定义的費米温度．所以，若$E_{F_0}\simeq 5$电子伏，便得在室温时的电子比热約为$k/40$，可以将此值与經典值$3k/2$作比較．于是引用費米統計便避免了比热在經典理論里所碰到的困难．值得提到的是，电子的比热随T而綫性地上升．因为在低温时与晶格振动相联系的比热与T^3成比例，所以一种金属的总比热便可写作

$$c_V = AT + BT^3 \qquad (9\text{-}18)$$

这个式子至少定性說来是与实驗吻合的．当温度足够低时，綫性項将起主要的作用，这使我們能根据实驗测定电子比热．例如銅，科克和基桑得到$A = 1.78$卡/克分子/度^2[5)]．若我們根据(9-17)算出系数A，幷利用(9-9)算出的$E_{F_0}=7.04$电子伏，便得$A=1.24$，比观测到的值要小很多．这是在别种金属里也会碰到的一种困难，是由于在自由电子模型里引用了过分簡化的假設引起的結果．从第十章将要作的討論里我們可以断定，这种偏差部分地是由于电子的有效質量可能大于自由电子的質量所引起的．

---

5) J. A. Kok and W. H. Keesom, *Physica*, **3**, 1035 (1936); **4**, 835 (1937).

定性說来,可以将所得結果总結如下：由于有了泡利原理,即使是在低温时，大多数电子仍具有相当大的动能．只有当它們能被激发到未被占据的态时，才有电子的热激发．实际上只是对于費米能級附近的电子才可能有这种电子的热激发．而在低能范围的电子需要的激发能很大，因此对比热有貢献的电子数目比起总数来是相当小的．

9-5. 自由电子的顺磁性

我們熟知,当某种电荷分布围繞一个軸轉动时,就会产生一个磁偶极矩．所以,由于角动量或自旋的原故,每个电子都具有一个磁偶极矩．电子磁矩的一种重要的性质是,在外場 $\boldsymbol{H}$ 里它沿場方向的分量或者是 $+e\hbar/2mc$ 或者是 $-e\hbar/2mc$(参看 18-2 节)．換句話說，其分量与外場或者是平行或者是反平行的．分量的絕对值

$$\mu_B = e\hbar/2mc = 0.917 \times 10^{-20} \text{ 厄格/奥} \qquad (9\text{-}18)$$

称为一个玻尔磁子．一个偶极子在外場里的能量等于 $-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}$,所以平行取向的能量为 $-\mu_B H$,而反平行取向时則为 $+\mu_B H$．

在一种金属里，令每单位体积內有 n 个自由电子．在外場作用下,讓 n_p 个电子的取向平行于 $\boldsymbol{H}$,n_a 个电子的取向反平行于 $\boldsymbol{H}$．单位体积內的磁矩(磁化強度)便等于

$$M = (n_p - n_a)\mu_B \qquad (9\text{-}19)$$

若我們假定經典統計成立,便可以用类似于在德拜-郎之万理論里計算电偶极子取向极化的方法計算 M．我們讓讀者去証明(习題 9-4),在这种情形中只要 $\mu H \ll KT$,則

$$M = \chi_p H = (n\mu_B^2/kT)H \qquad (9\text{-}20)$$

χ_p 称为顺磁磁化率．注意,对于可以自由轉动的偶极子而言，在外場方向的平均分量为 $(\mu_B^2/3kT)H$．在(9-20)里缺少一个因子 3，是因为相对于 $\boldsymbol{H}$ 来說偶极子只能选取两个可能的方向．如果(9-20)是正确的,而 $n\simeq 10^{22}$ 厘米$^{-3}$,則有 $\chi_p \simeq 10^{-4}$ 厘米$^{-3}$；而且,

χ_p 应該随 $1/T$ 而改变. 但是，实驗証明 $\chi_p \simeq 10^{-6}$ 厘米$^{-3}$，而且实际上与温度无关.

如首先由泡利所指出的一样[6]，若采用費米統計，与实驗之間的这种差异便消失了. 为簡单計，让我們先討論 $T=0$ 的情形. 在沒有外磁場时，在 E_{F_0} 以下的能級都被占据了，在 E_{F_0} 以上的能級都是空着的. 暂时让所有的电子处在它們原来的态里，并加上外磁場 $\boldsymbol{H}$，則具有磁矩平行于 $\boldsymbol{H}$ 的所有电子的能量会改变 $-\mu_B H$，而所有反平行的电子的能量則改变 $+\mu_B H$，如图 9-4a 所示. 应該注意的是，$\mu_B H \ll E_{F_0}$；事实上，即令外場強度为 10^5 高斯，也只

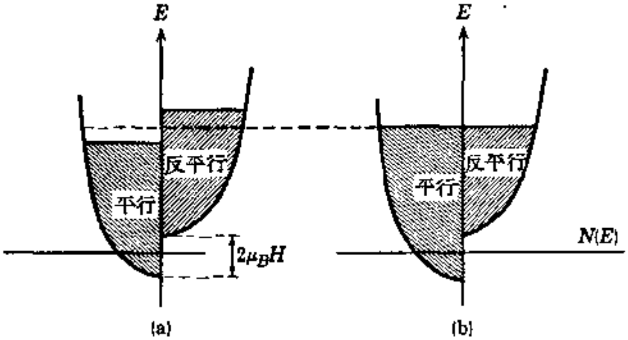


图 9-4. 在 $T=0$ 时占据态数 $N(E)$ 与能量的函数关系. 在(a)中，使电子处在它們原来的态里，并加了一个外場 H；由于能量产生了移动的结果，这种情况是不稳定的. 在(b)中，平衡已經建立，相当于有了过剩的平行自旋.

能得到 $\mu_B H \simeq 10^{-3}$ 电子伏，与之相較，$E_{F_0} \simeq 5$ 电子伏. 自然，在图 9-4a 里所描画的情形是不稳定的，一些具有反平行自旋的电子将变为具有平行自旋的电子. 在平衡时，两个半带都会填滿到同一个能級，如图 9-4b 所示. 然而根据(9-3)，在带的每一半，每立方厘米的允許态数等于

$$Z(E)dE = 2\pi(2m)^{3/2}E^{1/2}dE/h^3 \qquad (9\text{-}21)$$

6) W. Pauli, *Z. Physik*, **41**, 81 (1927).

因为 $\mu_B H \ll E_{F_0}$,所以由反平行自旋变为平行自旋的电子数为

$$2\pi(2m/h^2)^{3/2}\mu_B H E_{F_0}^{1/2}$$

而結果使具有平行取向的电子所多出的总数两倍于此，于是利用表达式(9-9)中的 E_{F_0} 便得

$$M = \frac{4\pi m}{h^2}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3} \mu_B^2 H = \chi_p H \tag{9-22}$$

为了将量子的結果与經典的結果 (9-20) 比較,可在此式上下各乘以 E_{F_0} 而可得出一个比較便利的形式,給出

$$\chi_p = 3n\mu_B^2/2kT_F \tag{9-23}$$

此处 T_F 为由 $kT_F = E_{F_0}$ 所定义的費米溫度. 代入数値我們得到单位体积的磁化率为:

$$\chi_p = 2.21 \times 10^{-14} n^{1/3} \tag{9-24}$$

对于温度不为零时,則必須将这种理論推广. 不过,因为温度对費米分布的影响是微弱的,我們預期 χ_p 几乎与温度无关. 斯通訥曾証明,当 $kT \ll E_F$ 时[7],

$$\chi_p = \frac{3}{2} \cdot \frac{n\mu_B^2}{E_{F_0}}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_{F_0}}\right)^2\right] \tag{9-25}$$

在括弧內的因子,与在(9-15)中出現的因子表明, E_F 与温度相依的因子是全同的. 当 $T = 0$ 时, (9-25) 簡化成(9-23). 由于 $n \simeq 10^{22}$,于是根据(9-23)可以断定, 自由电子气的顺磁磁化率属于每立方厘米 10^{-6} 的数量级,与实驗吻合.

将上面所得結果与实驗作定量的比較是相当困难的. 首先,一种金属的磁化率包含有三种貢献:

(i) 自由电子的顺磁貢献.

(ii) 由朗道首先計算出来的自由电子的逆磁貢献[8].

(iii) 离子实的逆磁貢献.

所以,若要得到 χ_p, 就必須从测量出来的总的磁化率中减去

7) E. C. Stoner, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A152**, 672 (1935).

8) L. Landau, *Z. Physik*, **64**, 629 (1930).

后面的两种貢献．对于完全自由的电子而言，貢献（ii）等于 $-\chi_p/3$．通常是从离子溶液的磁化率数据算出貢献（iii）的；这包含了如下的假設：每个离子的磁化率在溶液中同在金属中是相等的．而且，实驗数据有时会被金属中含有的鉄磁杂質所損坏．最后，在第十章里将看到，只是对碱金属，才能期望自由电子模型是較好的近似．

更詳細的情形，請参考文献[9]．

9-6. 金属的热电子发射

参看图 9-1，我們假定金属內部靜止的自由电子的能量为零．若要电子从金属中逸出，沿垂直于表面的方向电子必須具有至少为 E_s 的能量．若垂直于金属表面的座标为 x，一个电子要逸出来就必須具有动量 $p_x \geqslant p_{x_0}$，此处

$$p_{x_0}^2/2m = E_s \tag{9-26}$$

不过，即令一个电子在表面上具有动量 $p_x \geqslant p_{x_0}$，也不一定就能跑出来，因为它可能被势垒反射．这是用波动力学容易推証出的一种現象[10]．所以一个满足了 $p_x \geqslant p_{x_0}$ 条件的电子能跑出来的几率等于 $1 - r(p_x)$，此处 $r(p_x)$ 是与 p_x 有关的反射系数．反射系数也与势垒的形状有关．若假定在金属中动量在 p_x 和 $p_x + dp_x$ 范围以內每单位体积的电子数为 $n(p_x)dp_x$．每秒間达到单位表面面积的电子数則为 $v_x n(p_x)dp_x$．据此可以推得发射电流的密度等于

$$I = (e/m)\int_{p_{x_0}}^{\infty} p_x n(p_x)[1 - r(p_x)]dp_x \tag{9-27}$$

通常是在积分前用因子 $(1 - r)$ 来代替括弧里的一項，此处 r 代

9) N. F. Mott and H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford, New York, 1936, p. 184; A. H. Wilson, *The Theory of Metals*, *2d. ed.*, Cambridge, London, 1953, Chap. 6.

10) 参看，例如，N. F. Mott and I. N. Sneddon, *Wave Mechanics and its Applications*, Oxford, New York, 1948, pp. 13 ff.

表反射系数的一个适当的平均值[11]．所以剩下的問題只是計算 $n(p_x)$；可以用下述方法获得此量：对于一种各向同性的动量分布（可以假定金属里存在的是这种分布），根据(9-2)可得每单位体积内与动量空間中 $dp_xdp_ydp_z$ 元相当的可能态数等于

$$2dp_xdp_ydp_z/h^3$$

所以若被占据的态的动量是在 p_x, p_x+dp_x; p_y, p_y+dp_y; p_z, p_z+dp_z 之間，则电子数便为

$$n(p_x, p_y, p_z)dp_xdp_ydp_z=\frac{2}{h^3}\cdot\frac{dp_xdp_ydp_z}{e^{(E-E_F)/kT}+1} \tag{9-28}$$

此处 $E=(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2m$，所以

$$n(p_x)dp_x=\frac{2}{h^3}dp_x\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dp_ydp_z}{e^{(E-E_F)/kT}+1} \tag{9-29}$$

现在我們感兴趣的只是那些 $p_x\geqslant p_{x_0}$ 的电子，即是，我們感兴趣的电子的总能量至少等于 E_s。另一方面，对所有的金属而言，若温度是在溶点以下则 $E_s-E_F=\phi\gg kT$（参看图 9-1）．所以，可以忽略掉在分布函数里的 1；我們只是对費米分布的玻耳兹曼尾部感兴趣．我們称量 ϕ 为金属的功函数；它代表一个电子在費米能級与真空能級之間的能量差．

于是从(9-29)式我們得到

$$n(p_x)dp_x=(4\pi mkT/h^3)e^{E_F/kT}e^{-p_x^2/2mkT}dp_x \tag{9-30}$$

将此式代入(9-27)，积分后便得到发射电流的密度，

$$I=A(1-r)T^2e^{-\phi/kT} \tag{9-31}$$

此处 $A=4\pi emk^2/h^3=120$ 安/厘米^2/度^2．这便是杜什門-里查孙方程．

根据(9-31)的形式我們可能会傾向于得出下列結論：只要把 $\log(I/T^2)$对 $1/T$ 作图，便能从所得直綫的斜率得到 ϕ，并从在 $1/T=0$ 上的截距得到 $A(1-r)$（参看图 9-5）．不过，必須考虑

11) 关于一种計算，参看，例如 L. W. Nordheim, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **121**, 626 (1928); L. A. MacColl, *Phys. Rev.*, **56**, 699 (1939).

在实际金属的热电子发射所包含着的許多复杂的因素[12].

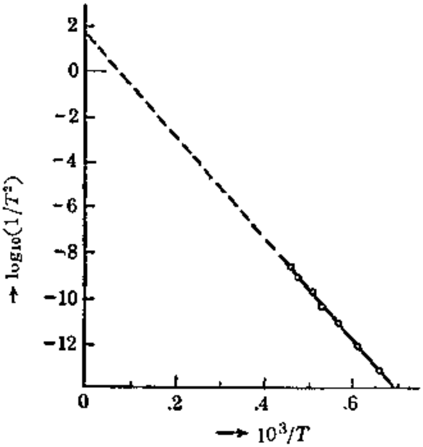


图 9-5. 钨的里查逊图. [取自 Herrman and Waegner, l.c., Vol. 2, Page 74]

(i) 若在发射体附近存在着负的空間电荷, 则表观功函数将增加; 所以应该采用足够高的阳极正电位以便防止有空間电荷形成, 即是, 我們应当在饱和电流密度区工作.

(ii) 如 9-8 节中将要解释的一样, 表观功函数随外場强度增加而減小. 所以应該在不同外場强度下測量 $I(T)$, 然后利用所謂肖特基綫外推得出外場强度为零时的情况(参看图 9-7).

(iii) 由于热膨胀的結果, ϕ 本身为温度的函数, $(1-r)$ 也是温度的函数.

(iv) 在推导 (9-31) 时, 假定了在发射体的整个面积上功函数是一样的; 这种假設只是当发射体是单晶时才有效, 因为在不同晶面上 ϕ 是不同的[13].

(v) 如在 9-9 节里要解释的一样, 小量吸附的气体对 ϕ 也会有很大的影响; 所以应使表面干淨到原子的程度.

(vi) 发射体的宏观面积一般不等于眞实的表面面积.

从这些評述可以很明显地看出, 只有根据非常仔細地控制了的实驗才能得到可靠的关于 A 和 $A(1-r)$ 的結論. 文献中許多

---

12) 关于对电子热发射数据的计算以及对理论的透彻讨论, 参看 C. Herring and M. H. Nichols, "Evalution of Thermionic Data", *Revs. Mod. Phys.*, **21**, 185 (1949).

13) 关于这一点以及钨中热离子发射方面的广泛研究, 参看 G. F. Smith, *Phys. Rev.*, **94**, 295(1954).

早期的实验結果是沒有价値的[14]，就是由于眞空技术太差.

与上述(iii)相联系可以再作一些評述. 設我們假定 r 与温度无关，同时假定 ϕ 随 T 按下列綫性方式而改变

$$\phi = \phi_0 + (d\phi/dT)T \tag{9-32}$$

此处 ϕ_0 是在絕对零度时的功函数.（这个假定大概是不正确的，因为当 $T \to 0$ 时膨胀系数也趋于零.）将(9-32)代入(9-31)便得

$$\log(I/T^2) = \log A + \log(1 - r) - (d\phi/dT)/k - \phi_0/kT \tag{9-33}$$

在这个式子的基础上，我們从一个如图 9-5 所表示的鎢的理查孙图的斜率所求出的是 ϕ_0 而不是 ϕ. 同时，从 $1/T = 0$ 的截距所得的常数显然可能与 $A = 120$ 安/厘米^2/度^2 相差很大. 用各种方法所得出的实验結果表明[15]，对于金属而言 $d\phi/dT \simeq 10^{-4}$ 电子伏度$^{-1}$. 一些金属的功函数如表 9-2 所示.

表 9-2. 金属功函数的平均値，单位为电子伏

原始参考文献見附注 15.

Al	4.20	Cs	1.93	Na	2.28
Ag	4.46	Cu	4.45	Ni	4.96
Au	4.89	Fe	4.44	Pd	4.98
Ba	2.51	K	2.22	Pt	5.36
Cd	4.10	Li	2.48	Ta	4.13
Co	4.41	Mg	3.67	W	4.54
Cr	4.60	Mo	4.24	Zn	4.29

9-7. 发射电子的能量分布

利用前节中所得的結果可以算出发射电子的能量分布如下：按照杜什門方程(9-31)，每秒間每平方厘米所发射的总电子数等于

14) 在 G. Herrman and S. Wagener, *The Oxide Coated Cathode*, Chapman and Hall, London, 1951, Vol. 2, p. 78. 中有一个表，按年代排列了铂金的 ϕ 及 $A(1-r)$ 的值，足以说明这一点.

15) 关于测定 ϕ 的方法的总结，参看 Herrman and Wagener, l.c. Chap. 2.

$$N = (4\pi mk^2/h^3)T^2e^{-\phi/kT} \tag{9-34}$$

若我們暂且假定反射系数 $r = 0$. 同时,根据(9-30)可以得到,每秒間达到每平方厘米表面上的,其 $p_x \geqslant p_{x_0}$ 而垂直于表面的速度在 dv_x 范围以内的电子数是:

$$n(v_x)v_x dv_x = (4\pi m^2 kT/h^3)e^{E_F/kT}e^{-mv_x^2/2kT}v_x dv_x \tag{9-35}$$

若 v_{ex} 代表一个电子在发射后沿 x 方向的速度,則

$$\frac{1}{2}mv_{ex}^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 - E_F - \phi$$

$$v_{ex}dv_{ex} = v_x dv_x \tag{9-36}$$

因为由(9-35)所表示的一羣电子里的每一个电子,都按(9-36)的規定而貢献一个外电子. 将(9-35)除以(9-34)然后把(9-36)代进去,便得到发射电子的速度分布 $n(v_{ex})dv_{ex}$, 給出

$$n(v_{ex})dv_{ex}/N = (mv_{ex}/kT)\,e^{-mv_{ex}^2/2kT}\,dv_{ex} \tag{9-37}$$

所以垂直于表面的速度分布形式是一种麦克斯韦分布. 我們让讀者去証明(习题 9-6),发射电子垂直于表面的平均能量等于

$$\langle E_x\rangle = (m/2)\langle v_x^2\rangle = kT \tag{9-38}$$

很清楚,电子在 y 和 z 方向的(平行于表面的)速度在跨过表面势垒时不会改变;可以証明(习题 9-6), $\langle E_y\rangle = \langle E_z\rangle = kT/2$. 于是得出結論,逸出电子的总平均能量等于

$$\langle E\rangle = 2kT \tag{9-38a}$$

这个結果是在测定任一温度的功函数 ϕ 时所用的所謂"冷却方法"的基础[16]. 为了要解释这个方法,我們必须利用气体(在此为电子气)热力学的一个結果. 由于粒子数的微小改变 dN 与总能量的微小改变 dE 所产生的熵的变化决定于(参看 D-8 和 E-5)下式

$$dS = \alpha k dN + dE/T + pdV/T \tag{9-39}$$

此处 α 为一未定乘数,按(9-5)它与費米能级的关系是

16) C. Davisson and L. H. Germer, *Phys. Rev.*, **20**, 300 (1922); **30**, 634 (1927); G. M. Fleming and J. E. Henderson, *Phys. Rev.*, **58**, 887(1940).

$$\alpha = -E_F/kT \qquad (9\text{-}40)$$

将这个結果用于体积为一定的电子气，假定一个具有平均动能为 $2kT$ 的电子离开金属，于是，

$$dN = -1,\ dE = -(E_F + \phi + 2kT) \qquad (9\text{-}41)$$

从上面的三个方程便得，每发射一个电子时金属的热量损失为[17)]

$$dQ = TdS = \phi + 2kT \qquad (9\text{-}42)$$

注意功函数的重要的物理意义，在这个結果里它代表每蒸发一个电子所需的潛热．通过这种步驟发射体每平方厘米所消耗的功率是

$$p = (I/e)(\phi + 2kT) \qquad (9\text{-}43)$$

根据輸入功率，并对热輻射及热传导的損失作修正后，便可定出在任一給定溫度下的 ϕ．曾經用这个方法测定了 $d\phi/dT$[18)]．

9-8. 金属的場增强电子发射

在前面的各节里，我們曾用一个陡变的势能来表示金属与眞空的边界．事实上，势能的改变是平滑的，我們将証明这将导出一些有意义的結果．設我們定义远离金属表面的电子的势能为零．当电子接近金属时金属就被极化并对电子产生一吸引力．当电子距金属表面的距离 x 比原子間距大得多时，可以認为金属表面是均匀的，吸引力便由熟知的鏡象力 $e^2/4x^2$ 給定．这导致电子的势能等于

$$V_{象} = -e^2/4x \qquad (9\text{-}44)$$

在图 9-6 里，用曲綫 AB 来表示象势能．显然当距离小于几个埃时 (9-44) 是不适用的；事实上，这会使在金属里靜止的电子的势能为 $-\infty$．肖特基建議，当 $x > x_0$ 时象势能 (9-44) 是适用的，此处 x_0 为一临界距离；他假定在 $0 < x < x_0$ 范围內作用力为一常数，即

17) 一种较洋细的热力学分析证明，在(9-42)的右方必须加上包含汤姆孙系数的一项；这一项约为 10^{-2} 电子伏，参看 C. Herring, *Phys. Rev.*, **59**, 889 (1941).

18) 参看，例如，F. Krueger and G. Stabenow, *Ann. Physik*, **22**, 713 (1935).

是，在这个范围内势能是 x 的綫性函数（参看图 9-6 中的 CA）[19]。

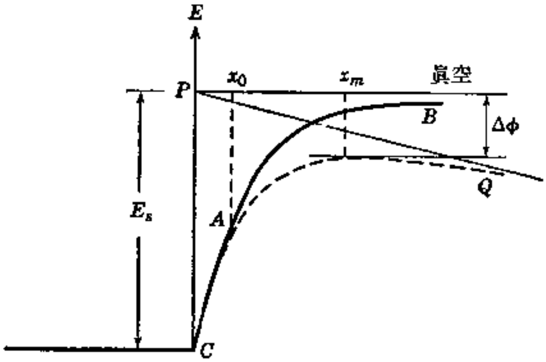


图 9-6. 表面势垒及(过分放大了的)肖特基效应.

波动力学的計算指出，这个模型还相当好[20]。为了获得 x_0 的数量級，让我們假定总的能量势垒为 $E_s = 10$ 电子伏. 当 $x = x_0$时，象力为 $e^2/4x_0^2$，所以沿 CA 增加的势能为 $e^2/4x_0$. 同时，在图 9-6 中在 A 和 B 之間能量也是上升了 $e^2/4x_0$，于是 $E_s = e^2/2x_0$ 或 $x_0 \simeq 1$ 埃.

象势能的存在有着一些重要的結果：

(i) 相对于突变的势能而言，它使逸出电子的反射在相当大的程度上減小了.

(ii) 它使得有外場存在时的表观功函数減小了；这种现象称为肖特基效应，并可理解如下[19]：

假定在金屬的发射表面与另外一块作为阳极的金屬板之間存在着一个均匀的电場. 于是可以用如图 9-6 中的 PQ 綫来代表由于外場引起的一个电子的势能. 将这个势能与象势能加起来便得到表示总势能的虛曲綫，所以与沒有外場时比較，此时电子逸出要容易一些. 可以用下式来表示与虛曲綫相当的总势能

---

19) W. Schottky, *Physik Z.*, **15**, 872 (1914).

20) 参看，例如，J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **49**, 653 (1936); **58**, 727 (1940).

$$V(x)=-e^2/4x-eEx \tag{9-45}$$

此中最后一項相当于外場. 这条曲綫的最高点出現在 $x=x_m$ 处, 从(9-45)我們得到 $x_m=\frac{1}{2}(e/E)^{1/2}$. 代入(9-45)便得功函数的改变

$$\Delta\phi=V(x_m)=-e(e/E)^{1/2} \tag{9-46}$$

代替杜什門方程, 于是我們得到

$$\log(I/T^2)=\log A+\log(1-r)-\phi/kT+e(e/E)^{1/2}/kT \tag{9-47}$$

所以若在某一温度, 将饱和电流的对数作为阳极电压的平方根的函数作图, 我們可預期得到一条直綫(肖特基綫). 在鎢中实驗与理論的比較如图 9-7 所示; 当阳极电压超过 100 伏时吻合良好; 在 100 伏以下的偏离被認为是由于功函数在表面上的变动所引起的結果[21].

应該指出的是, 功函数的实际改变是相当小的. 例如, 若 $E=10^3$ 伏/厘米, 便得 $x\simeq10^{-5}$ 厘米, 及 $\Delta\phi\simeq0.01$ 电子伏.

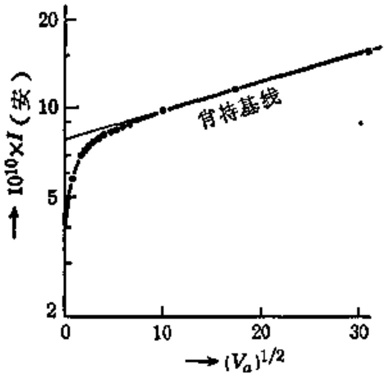


图 9-7. 鎢的肖特基綫. [取自 Nottingham, 参考 21]

場致发射 当外場达到 10^6 伏/厘米的数量級时, 便开始出現冷发射或場致发射. 这种現象与肖特基效应完全不同: 在后一情形中电子是越过势垒, 在場致发射里它們是利用隧道效应穿过势垒. 为簡单計, 考虑在絕对零度的一块金属, 并假定表面势垒为突变的. 一个电子在金属外面的势能便等于 $-eEx$, 如图 9-8 中的 AB 綫所示. 若图 9-8 中的距离 d 为十埃的数量級或更小一些, 則在費

21) W. B. Nottingham, *Phys. Rev.*, **47**, 806 (1935); **58**, 927 (1940).

米能級附近的电子就有可能利用燧道效应穿过势垒[22]. 对于$\phi \simeq 3$电子伏时，将要求外場为10^7伏厘米$^{-1}$的数量級. 当外場变大时，在費米能級以下的更多的电子开始对发射电流有貢献. 根据福勒和諾德杭的計算，对于一个三角形的势垒，发射电流与外場強度E的函数关系可以写作如下形式

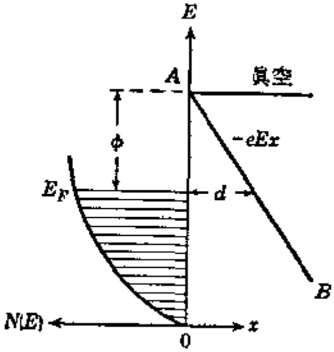


图 9-8. 示意说明強場发射；若要产生相当大的燧道效应，距离d应为 10 埃或更小一些.

$$I = BE^2 e^{-\beta/E} \tag{9-48}$$

此处B和β为包含功函数的常数[23]. 注意，在这个公式中E所起的作用就象在热电子发射电流的杜什門-理查孙方程中的T一样. 若把$\log(I/E^2)$对$1/E$画出曲綫，将得到一条直綫，这已經为实驗所証实[24]. 通常，在外場为10^6伏厘米$^{-1}$的数量級时便开始产生場致发射，这可能是由于在表面上的不規則处所产生的強場所引起的結果. 从上面的討論显然可以看出，場致发射受温度的影响不大. 当然，应該保持相当低的温度，以保証沒有热电子发射.

9-9. 由于吸附原子所引起的功函数的改变[25]

众所周知，金属（如鎢）的表面吸附了碱金属原子或碱土族原子时，其功函数就会降低. 从图 9-9 可以看出，大体上，当吸附原子形成一单原子层时，就得到了功函数的最低值[26]. 人們观察到，

---

22) 参看，例如，N. F. Mott and I. N. Sneddon, *op. cit.*

23) R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **119A**, 173 (1928).

24) 参看，例如，R. Haefer, *Z. Physik*, **116**, 604 (1940).

25) 关于一种广泛的討論，参看 J. H. de Boer, *Electron Emission and Adsorption Phenomena*, Cambridge, London, 1935.

26) 同时参看 J. B. Taylor and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **44**, 423 (1933).

鎢的功函数（4.52 电子伏）在吸附 Cs 后可以降低到 1.5 电子伏。吸附氧，通常使金属的功函数增大。現在我們将研究这些改变的原因。

首先考虑一个原子的势能与从金属表面算起的距离的函数关系。設想金属为一个巨大的而又可以“完全”极化的分子是便利的。因为任何一个原子都具有一定的极化率，原子的势能曲綫如图 9-10 中的 ABC 所示，其中的吸引部分是由于范德瓦耳斯力所

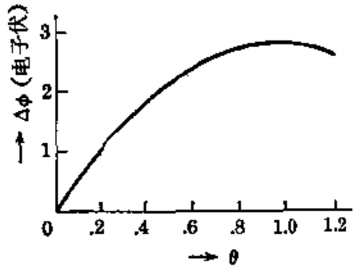


图 9-9. 鎢的功函数的減小 $\Delta\phi$ 与吸附原子 Cs 的分数 θ 的函数关系；$\theta=1$ 相当于单原子层。〔取自 J. A. Becker, *Trans. Faradey Soc.*, **28**, 151 (1932)〕

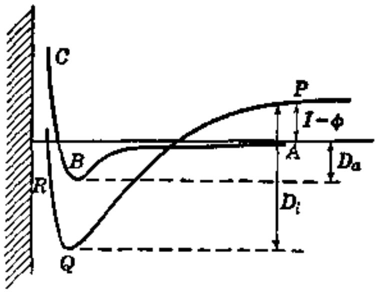


图 9-10. ABC 代表一个原子的势能与从金属表面算起的距离的函数关系；PQR 则相当于一个离子的势能。

引起的。能量 D_a 相当于把吸附原子从金属表面分开所需要的能量。現在假定在 A 点供給电离能 I 使原子电离。然后把电子送进金属，便产生一个能量增加等于金属功函数 ϕ（参看 9-42）。所以这个离子的势能曲綫从 P 点开始比原子的势能曲綫要高（$I-\phi$）。当我們使离子接近金属时，它就会受到一个鏡象力的作用，即是，金属对它的吸引势能为庫伦吸引作用，与从金属算起的距离的倒数成比例。但是另一方面，一个原子的势能曲綫 ABC 却是范德瓦耳斯型的，按距离的一个高次方而改变。对于上述离子我們便得到如 PQR 的曲綫，它与原子的曲綫相交。在此曲綫上，D_i 代表离子的結合能。所以，若 Q 比 B 低，外来原子便将作为一个正离子（而不是作为一个原子）而被吸附。于是离子吸附的条件便为

$$D_i - I + \phi > D_a$$

所以具有低电离能的原子将作为一个正离子而被吸附. 实驗証明,当碱金属原子或碱土族原子在功函数相当高的金属(如鎢)上吸附时,情形的确是这样. 我們注意到,$(I-\phi)$ 可以是負的,所以在图 9-10 中的 P 点可以在 A 点以下. 例如 Cs 在鎢上便是这样: $I_{Cs}=3.9$ 电子伏, $\phi_W=4.5$ 电子伏. 将鎢絲放在铯蒸气里加热的实驗証实了这种情况; 若使鎢絲相对于围繞它的金属圓柱形筒为正,我們便观察到,铯在鎢上电离了,并将作为离子而不是作为原子被蒸发出来[27]. 銣对于鎢的情况也是这样,銣的电离能为 4.2 电子伏. 另一方面,鈉的电离能为 5.1 电子伏,所以鈉在鎢上吸附时,图 9-10 中的 P 点的确在 A 点之上. 因此,鈉以原子的形式从鎢的表面蒸发出来,即令鈉是以离子的形式被吸附的.

現在我們考慮作为正离子吸附的原子对底板金属功函数的影响. 正对着正离子,在金属上会存在着負表面电荷,即是,存在一个电偶层(图 9-11). 根据靜电学的結果,在电偶层以外的电場等于零,但在电偶层以内,对一个电子的作用力为 $4\pi\sigma e$,此处 σe 为表面电荷密度.

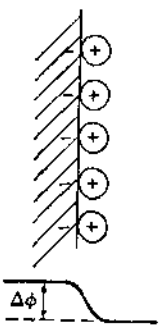


图 9-11. 由于原子以正离子的形式被吸附在金属上所产生的电偶层. 下部的曲线表示一个电子在跨过电偶层时的势能; $\Delta\phi$ 为功函数的降落.

所以若将一个电子从金属内部搬到眞空,由于电偶层的原故,将有一个額外的电势降落并等于

$$\Delta\phi = 4\pi\sigma ed = 4\pi Ne^2d \qquad (9\text{-}49)$$

此处 d 为正負电荷之間的距离, N 为每平方厘米上吸附的离子数. 例如,若 $d=10^{-8}$ 厘米,則为了产生 1 电子伏降落就要求 $N\simeq 0.5\times 10^{14}$ 厘米$^{-2}$, 这差不多是一个完全的单原子层. 所以,电子逸出要比沒有电偶层时容易,而金属的

27) J. B. Taylor and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **44**, 423 (1933); J. A. Backer, *Phys. Rev.*, **28**, 341 (1926).

有效功函数则降落了 $\Delta\phi$. 类此，若电偶层包含有表面吸附着的負离子，如鎢吸附氧的情况，功函数便会增加.

9-10. 两种金属之間的接触电势

考虑两种不同的金属，在絕对零度时分别具有功函数 ϕ_1 和 ϕ_2. 可以用共同的"眞空能級"作参考来比較两种金属里的电子能級. 現在若使两种金属互相接触，使得两者之間相隔的距离为原子間距的数量級. 于是在开始时的情形如图 9-12a 所示. 假定 $\phi_1 < \phi_2$, 若将一个电子从金属 1 搬到金属 2, 即可使其能量降低，显然，图 9-12a 所描繪的状态是不稳定的. 所以有一定数目的电

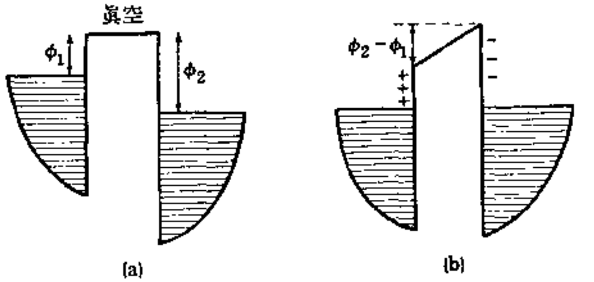


图 9-12. 两种金属之间的接触. 在 (a) 中平衡尙未建立. (b) 代表平衡时的情形，标明了接触电势差 $\phi_2-\phi_1$.

子或者通过隧道效应或者当温度不为零时通过电子的热发射从金属 1 运动到金属 2. 那末，金属 2 的表面将带負电荷而金属 1 的表面則带正电荷. 当从 1 移动到 2 的电子数增加时，則其他的电子从 1 到 2 的运动便愈来愈困难. 最后，将达到一种如图 9-12b 所描繪的平衡态，在这种平衡态中，由于跨过与表面电荷相联系的能隙，电子的势能升高，两种金属的費米能級互相重合. 显然，势能的升高 V 由下式决定

$$eV=\phi_2-\phi_1 \qquad (9\text{-}50)$$

此处 V 称为接触电势. 我們注意到，V 只由两个功函数决定而与势阱的深度无关.

因为在两組或多組电子能級达到平衡时，費米能級很重要，所以我們从热力学的观点来考虑一下这个間題．若分别用下标 1 和 2 来区别的两組能級，在定压和恆温下达到热平衡．这就是說，根据附录 A 这个联合系統的吉布斯热力学势应当为极小；即是，当一个电子从系統 1 迁移到系統 2 时，結果熵的改变 $dG = dG_1 + dG_2$ 必須等于零．因为根据热力学

$$TdS = dE + pdV - \mu dN \tag{9-51}$$

此处 $-\mu/T$ 是在常 V 和常 E 条件下，每增加一个粒子时熵的改变，

$$\mu = -T(\partial S/\partial N)_{E,V} \tag{9-52}$$

于是，在定压和恆温下，

$$dG = d(E - TS + pV) = \mu dN \tag{9-53}$$

将此結果运用到所考虑的联合系統时，并記住 $dN_1 = -dN_2$，我們就可写出在定压和恆温下的平衡条件为，

$$\mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0,\ \text{或}\ \mu_1 = \mu_2 \tag{9-54}$$

于是平衡要求两个系統的 μ 相同．不过，从(9-39)，(9-40)及(9-52)可得 $\mu = E_F$，这証明在两組(或多組)电子能級平衡时費米能級必須相等．在討論金属之間、半导体之間以及絕緣体之間的接触时，这个結論是很重要的．

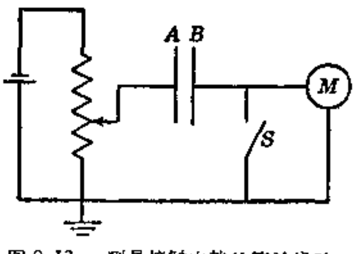


图 9-13．测量接触电势的简单线路．

可以通过測量接触电势来定出两种表面的功函数差，所以在我們对功函数改变感兴趣的情形中，这种測量是重要的．在图 9-13 中令 A 和 B 为功函数不同的两种表面．在未加外电压时，两板将如上面解释过的一样充电．若突然改变两板之間的距离(电鍵 S 开着)，由于电容改变了，就会产生一个电压脉冲，并且可以将它測出．若利用电位計加一外电压(S 关閉)，則一种金属的能級相对于另一种金属的能級而

言就会升高或降低．当外电压为某一特殊值时，若两板上的电荷为零，则改变距离（S 开着）时就不会产生电压脉冲．显然，此时外电压刚好与接触电势相抵消，所以可以获得 $(\phi_A-\phi_B)$．济斯曼設計了一种方法，其中装有一个振动的板，因而就可以利用交流电技术，使得我們能在几秒鐘內測出功函数[28]．例如，我們利用这种方法測出了功函数与温度的函数关系，得到的結果是，当温度每增加一度时，金属的 ϕ 大約增加 10^{-4} 电子伏．

9-11. 金属的光电效应

在光电效应里，一个电子在吸收一个光量子后便被激发到能量較高的态；若激发态的能量足够高时，则这个电子可以作为光电子而出現在金属的外面．光电子可以起源于：(a)金属的內部（体內效应），(b)接近金属表面的地方（表面效应），(c)吸附在金属表面上的外来原子．

首先我們应該指出，完全自由的电子是不能吸收光子的；可以根据量子力学的躍迁几率公式証明这一点[29]．利用下面的簡单論証，我們也能得到同样的結論．我們設想电子与光子之間的相互作用为一种能量与动量守恆的碰撞．設 E_0 为电子的起始能量，$h\nu$ 为光子的能量．电子在吸收光子后的能量便是 $E=E_0+h\nu$．若 p_0 和 p 分别表示吸收过程前后电子动量的絕对值，記住光子的动量为 $h\nu/c$，则动量守恆要求

$$p \leqslant p_0 + h\nu/c \tag{9-55}$$

或

$$(2mE)^{1/2} \leqslant (2mE_0)^{1/2} + h\nu/c \tag{9-56}$$

可以将此式写成另一种形式

$$h\nu/2mc^2 + (2E_0/mc^2)^{1/2} \geqslant 1 \tag{9-57}$$

---

28) W. A. Zisman, *Rev. Sci. Instr.*, **3**, 367 (1932).

29) 参看，例如，H. Fröhlich, *Elektronen Theorie der Metalle*, Springer, Berlin, 1936, p. 122; A. Sommerfeld and H. Bethe *in Handbuch der Physik*. Vol. 24/2.

不过，因为我們感兴趣的能量为 $h\nu \ll mc^2$ 和 $E_0 \ll mc^2$. 所以得到結論，在自由电子的近似里，守恆定律是不能满足的，所以自由电子不能吸收光子. 这种論証对金属里的电子也是有效的. 实际上存在着体內效应是由于自由电子近似不适用所引起的結果; 即令在碱金属中，在这里这种近似比在任何一种金属中都要好一些，体內效应仍能对表面效应 (b) 作出貢献[30]. 下面的討論只限于过程(b); 因为篇幅限制，只預备作某些定性的討論.

尽管上面給出了这些論証，将自由电子近似用于表面附近的电子，仍旧可以使电子有吸收光子的可能；利用波动力学处理这个問題时便得到此結果[31]. 我們可以說，表面势垒的存在便有可能满足守恆定律，这样在某种意义上，表面本身的作用就可以作为动量的可能的源或谷. 換句話說，我們所考虑的系統已經不是电子加光子，而是电子加光子再加表面. 参看图 9-14a，那末关于金属

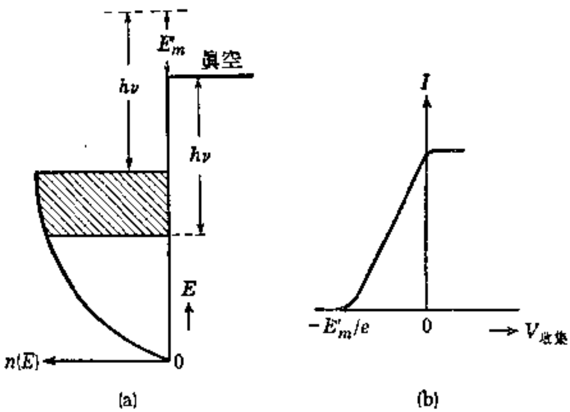


图 9-14. 光电效应的说明: (a)对于一种频率 ν，在费米分布的阴影部分的电子可以对发射作出贡献; (b) 表示光电流与收集极电压的函数关系.

30) H. J. Fan, *Phys. Rev.*, **68**, 43 (1945). 在体內效应中，电子的激发是由如下的选择規則所控制的: 在简约区的能带中(参看第十章)跃迁应当是"竖直的".

31) K. Mitchell, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A146**, 442(1934); **153**, 513(1936); I. Tamm and S. Schubin, *Z. Physik*, **68**, 97 (1931); A. G. Hill, *Phys. Rev.*, **53**, 184 (1934); R. E. B. Makinson, *Phys. Rev.*, **75**, 1908 (1949).

在絕对零度时的发射特性我們可以得出如下的結論. 一个电子从金属逸出所需要的垂直于金属表面的最低能量为 $E_F + \phi$. 若 $h\nu$ 为入射光子的能量，于是在費米分布的阴影部分的电子就可以对发射电流作出貢献. 显然，入射光子的閾頻率 ν_t 由下式决定，

$$h\nu_t = \phi \tag{9-58}$$

若 $\nu < \nu_t$, 則无发射产生. 显然可以通过测量閾頻率 ν_t 来决定一种金属的功函数. 当温度不为零时，利用福勒所設計的一种方法可以测定 ϕ[32].

当頻率增加到大于 ν_t 时，愈来愈多的电子将对发射电流作出貢献，所以发射电流随頻率增加而增加；若 $h\nu \geqslant E_F + \phi$时，发射电子数将达到飽和. 不过，跃迁几率随頻率增加而减小，所以在电流对頻率的曲綫上将出現一个极大值(参看图 9-15)[31].

除测量发射电子的总数之外，我們常常在一个給定的入射光子頻率下测量发射电流与加在围繞着靶子的球形收集阳极上的推

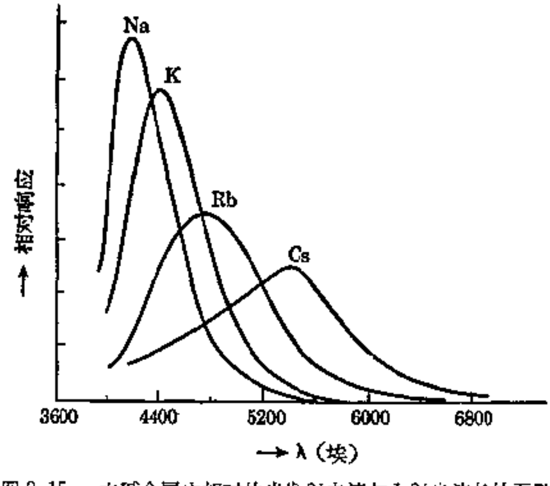


图 9-15. 在碱金属中相对的光发射电流与入射光波长的函数关系. [取自 E. F. Seiter, Astrophys. J., **52**, 129 (1920)]

---

32) R. H. Fowler, *Phys. Rev.*, **38**, 45 (1931).

迟电压的函数关系. 按照图 9-14a，在 $T=0$ 时一个电子可以脱离靶子的最大能量等于

$$E'_m = h\nu - \phi \tag{9-59}$$

所以若加在收集极上的电势为 $-E'_m/e$ 时，则所有发射的电子就被阻止了，并且收集极的电流 $I=0$. 若使收集极电势負得較小一些，收集极电流就会增加，直到收集电势为零时，則在某一特殊的入射频率下电流就达到飽和值 I_s. 这种 I 对 $V_{收集}$的曲綫便具有如图 9-14b 所示的形式；与观察的結果是吻合的[33]. 将这些曲綫微分，便可得到发射电子的能量分布.

可用下述方法来建立定量的理論：設 $n(E)dE$ 为在金属中占据态的能量范围为 E 到 $E+dE$ 之間的电子数. 同时，令 $P(\nu, E)$ 为具有频率 ν 的入射光子使一个电子从 E 态激发到 $E+h\nu$ 态的几率. 于是，每入射一个光子，在能量 E 到 $E+dE$ 范围之間金属所发射的电子数为

$$n(E)P(\nu, E)Q(E+h\nu)dE \tag{9-60}$$

此处 $Q(E+h\nu)$ 是一个具有能量 $E+h\nu$ 的电子的逸出几率. 在大多数理論里对 $P(\nu, E)$ 同 $Q(E+h\nu)$ 所作的假設，使得公式(9-60)比例于

$$F(\nu)(E-E_F-\phi)dE = F(\nu)E'dE' \tag{9-61}$$

此处 $F(\nu)$ 只是频率的函数，E' 是相对于真空能級而言电子在激发态里的能量. 从(9-61)可以获得收集极电流与推迟电压的关系的表达式[33].

参 考 文 献

L. Brillouin, *Die Quantenstatistik*, Springer, Berlin, 1933.

J. H. deBoer, *Electron Emission and Adsorption Phenomena*, Cambridge, London, 1935.

---

33) 在金属和半导体中，关于这类曲线的斜率所显示的重要差异的讨论，参看 L. Apker, E. Taft, and J. Dickey, *Phys. Rev.*, **74**, 1462 (1948)；关于现有的许多参考文献我们也请读者参看这篇文章.

H. Fröhlich, *Electronen Theorie der Metalle*, Springer, Berlin, 1936.
R. H. Good Jr. and E. W. Müller, "Field Emission", *Encyclopedia of Physics*, Springer, Berlin, 1956, Vol. 21, pp. 176—231.
C. Herring and M. H. Nichols, "Evaluation of Thermionic Data", *Revs. Mod. Phys.*, **21**, 185 (1949).
G. Herrmann and S. Wagner, *The Oxide Coated Cathode*, Chapman and Hall, London, 1951, Vol. 2, Chaps. 1, 2.
N. F. Mott and H. Jones, *Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford, New York, 1936.
W. B. Nottingham, "Thermionic Emission", *Encyclopedia of Physics*, Springer, Berlin, 1956, Vol. 21, pp. 1—176.
F. Seitz, *The Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940, Chap. 4.
A. Sommerfeld and H. Bethe 在 *Handbuch der Physik*, Vol. 24/2, 1933, p. 333 中所写的一篇文章.

习　　题

9-1. 讨论如何根据电子衍射实验从图 9-1 中决定 E_s.

9-2. 计算 $T=0$ 时钠中一个传导电子的平均速度. 将相应的"经典温度"与 Na 的熔点作比较. 在 $T=300°\mathrm{K}$ 时电子的比热是多少?

9-3. 証明费米函数的导数对于 E_F 是对称的,并証明

$$\int_{-\infty}^{+\infty}(\partial F/\partial E)dE=-1$$

9-4. 对于自由电子顺磁磁化率的经典表达式(9-20)给出一个証明.

9-5. 假定 $d\phi/dT=10^{-4}$ 电子伏/度, 在理查孙图中的纵座标截距是什么? 将此与 $A=120$ 安/厘米^2/度^{2}作比较.

9-6. 証明热发射电子沿垂直于表面方向的平均能量为 kT;証明平行于表面的平均能量为 kT.

9-7. 以表达式(9-61)为基础, 对光发射电流与收集阳极上的推迟电压的函数关系推出一个表达式.

9-8. 一种非简并气体服从气体定律 $pV=RT$; 对于一种简并电子气体推出 P,V 和 T 之间的一个关系 (提示: 首先証明, 一般说来 P 等于单位体积中动能的三分之二).

9-9. 考虑一种处在热平衡的由相同分子组成的气体. 令 E_n 表示各粒子的能级,此处 $n=0,1,2,\cdots$. 令能级 E_n 与 Z_n 个可能态(即包含自旋的波函数)相当,并令在热平衡时平均说来在这些态中有 N_n 个是被占据了的. 考

虑两个粒子之间的一种碰撞，令它们的能量在碰撞之前为E_k和E_l，在碰撞之后为E_m和E_n。

(a) 假定每秒间$k,l\to m,n$的跃迁数由$AN_kN_lZ_mZ_n$所给定，$m,n\to k,l$的跃迁数由$AN_mN_nZ_kZ_l$所给定，此处A为一常数。証明对于所有的k，从平衡条件及能量守恒定律可以导出分布函数$N_k = CZ_ke^{-\beta E_k}$。若β全等于$1/kT$，则此式与玻耳兹曼分布全等。

(b) 假定每秒间$k,l\to m,n$的跃迁数是由$AN_kN_l(Z_m - N_m)(Z_n - N_n)$所给定。証明这将导出费米狄-喇克分布。

(c) 假定$k,l\to m,n$的跃迁数比例于$N_kN_l(Z_m + N_m)(Z_n + N_n)$，証明用相同的推理将导出玻色-爱因斯坦分布。

(d) 在三种统计中，对所假定的$k,l\to m,n$跃迁数的表达式，讨论它们的物理意义。

9-10．对于一种理想平坦的金属表面，若在金属外面加一个10^4伏/厘米的外場，计算由此所引起的功函数降低。并计算在势垒具有极大值处与表面相距的距离。

9-11．若假定燧道效应所穿过的为一简单的三角形势垒，就一种金属讨论0°K时电子的强場发射理论。

9-12．在沿x方向偏振的光的影响之下，金属中一个自由电子的运动方程可以写作

$$d^2x/dt^2 + 2\pi\gamma(dx/dt) = -(e/m)E_0\exp(-2\pi i\nu t)$$

此中第二项为一阻尼项。从此方程中解出x，并据此计算单位体积的电（偶极）矩。据此証明，介电常数的实部$\epsilon' = n^2 - k^2$及电导率σ由下式给定，

$$\epsilon' = 1 - \frac{n_e e^2}{\pi m(\nu^2 + \gamma^2)} \quad 和 \quad \sigma = nk\nu = \frac{n_e e^2\gamma}{2\pi m(\nu^2 + \gamma^2)}$$

此处n_e为每立方厘米的自由电子数。証明$\gamma = 1/2\pi\tau$，此处τ为在静电电导率$\sigma_0 = n_e e^2\tau/m$中出现的弛豫时间。并証明若频率$\geqslant 10^{15}$秒$^{-1}$则金属为透明的，以及在$10^{12}\leqslant\nu\leqslant 10^{15}$秒$^{-1}$范围内则金属为反射的。关于基础知识参看6-9和11-2节；同时参看F. Seitz, *op. cit.*, p. 638。

第十章 固体的能带理論

10-1. 导 言

在固体里我們所处理的是大量相互作用着的粒子，所以計算电子波函数及能級的問題是极其复杂的. 因而有必要引入一些簡化的假設. 首先我們假定晶态固体中的原子核是靜止的. 自然,在实际晶体中情形从来不是这样，不过可以把原子核的运动当作是对于原子核靜止情形的一种微扰来研究它对电子行为的影响. 下章里我們将看到，在解释电阻率以及其它輸运現象时晶格振动起着重要的作用. 不过,卽使引用了上述的假設,我們所遇到的仍旧是一个只能用近似方法求解的多电子問題. 在固体的情况下，最重要的而且得到最广泛应用的近似方法是所謂单电子近似. 在这种近似里,这个系統的总波函数是由許多波函数組合而成的,每一个这种波函数只含有一个电子的坐标. 換句話說，我們假定一个給定电子所受到的場，是固定原子核的場加上由于所有其它电子的电荷分布所产生的某种平均場. 在前章里討論过的索末菲的金属理論是单电子近似的一种极端情况. 在那里，假定一个給定的传导电子在金属里所受到的勢能只是一个恆量.

在单电子理論的范疇內求解分子的和固体的电子結构問題有两种不同的途径. 其中之一是海特勒-伦敦法或价鍵法,在原子互相远离(卽原子性質显著)时这个方法是精确的. 因此这个方法是以原子軌道或局部化的軌道为基础的. 另外一种途径是布洛赫方法；这个方法与在分子中采用的宏德-穆利肯方法是密切相关的. 在布洛赫方法里，一电子被认为是属于晶体的整体而不是属于某个原子. 人們根据这一点称这个方法为晶体軌道法，下面主要限于討論这种方法. 关于单电子近似方法最近期的总結以及許多文

献，讀者可以参看在本章末所列举的賴兹的文章．如上概述的問題，牵涉到的主要是在具有晶格周期性势場里一个电子的行为的問題．另外我們将看到，这使我們能对金属、絕緣体及半导体得到一种自然的区分．

在討論实际問題以前，指出下面两个問題之間的类似之处对我們可能是有用的：(i) 电子在常势能里和在周期势能里的运动，(ii)弹性波在連續媒質里和在周期結构里的传播．

在連續媒質里的弹性波，頻率与波长成反比，即是頻率与波数（或波矢量）之間存在綫性关系．这意味着传播速度与波长无关．而且，在連續媒質里振动模式的頻率沒有上限．不过，当我們对一个由分立質点形成的具有周期性結构的晶格考虑其振动模式时，便会得到两种典型的特性(参看第二章)：

1. 存在着由禁区隔开的允許頻率带．

2. 頻率与波数不再成比例，而是波数的周期函数．

現在回头来看看电子的运动，讀者記得，在一个恆定势場里（自由电子理論），电子能量与波矢量 $\boldsymbol{k}$ 的函数关系由下式給定：

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m$$

其中

$$k = 2\pi/\lambda = p/\hbar$$

此处 λ 是与电子相联系的波长，p 为电子的动量；并假定了势能为零．在这种情况下，能量沒有上限，即是，能譜是准連續的(准字的含意是因为势能盒子的尺寸有限，因而产生了紧密靠近而又分立的能級)．但是，当我們考虑一个电子在周期場里运动时，我們将得到如下的結論：

(i) 存在着由禁区隔开的允許能带．

(ii) $E(\boldsymbol{k})$ 是 $\boldsymbol{k}$ 的周期函数．

下面将推証出这些結果．若我們注意到在两个問題里所討論的都是在周期結构里的波动；在一种情形里是弹性波，在另一情形里則是与电子相联系的德布罗意波，那末上面所指出来的类似之处是不値得奇怪的．关于波动在周期結构里传播的一般問題的細

节，讀者可以参考布里渊的书[1]。

10-2. 布洛赫定理

在自由电子論里，我們假定电子在一个恆定勢場 V_0 里运动，在一維情形得到的薛定諤方程为：

$$d^2\psi/dx^2 + (2m/\hbar^2)(E - V_0)\psi = 0$$

可以用如下的平面波来解出这个方程

$$\psi(x) = e^{\pm ikx} \tag{10-1}$$

将上式代入后，我們得到电子的动能为

$$E_{动能} = E - V_0 = \hbar^2k^2/2m = p^2/2m$$

k 的物理意义是表示电子的动量除以 $\hbar$. 将 $\psi(x)$ 乘以 $\exp(-i\omega t)$ 即得包含时間的波函数的全解，此处 $\omega = E/\hbar$，所以(10-1)型的解实际上表示沿 x 軸传播的波动.

現在让我們考虑电子在一維周期勢場里运动的薛定諤方程．那末，設一个电子的勢能滿足方程式

$$V(x) = V(x + a) \tag{10-2}$$

此处 a 为周期．薛定諤方程便是

$$d^2\psi/dx^2 + (2m/\hbar^2)[E - V(x)]\psi = 0 \tag{10-3}$$

关于这个方程的解，有一条重要的定理：即这个方程具有下列形式的解：

$$\psi(x) = e^{\pm ikx}u_k(x) \quad 此处 \quad u_k(x) = u_k(x + a) \tag{10-4}$$

換句話說，这些解为被 $u_k(x)$ 所調幅了的平面波，$u_k(x)$ 与晶格具有相同的周期．这个定理称为布洛赫定理[2]；在微分方程論里称为弗洛凱定理．(10-4)型的函数称为布洛赫函数．在証明这个定理以前我們注意到，布洛赫函数 $\psi(x) = \exp(ikx)u_k(x)$ 具有这样的

---

1) L. Brillouin, *Wave Propagation in Periodic Structures*, Dover, New York, 1953. 在晶体中存在着电子的能带首先由 M. S. O. Strutt, *Ann. Physik*, **84**, 485 (1927); **85**, 129 (1928), 所指出.

2) F. Bloch, *Z. Physik*, **52**, 555, (1928).

性質:

$$\psi(x+a)=\exp[ik(x+a)]u_k(x+a)=\psi(x)\exp(ika)$$

因为$u_k(x+a)=u_k(x)$. 換句話說,布洛赫函数具有如下的性質:

$$\psi(x+a)=Q\psi(x)\text{此处 } Q=\exp(\pm ika) \qquad (10\text{-}5)$$

显然,若我們能証明薛定諤方程(10-3)的解具有性質(10-5),創可以将这些解写成布洛赫函数，則定理就得到了証明. 現在卽将进行这个証明[3].

若 $f(x)$ 和 $g(x)$ 为薛定諤方程的两个独立的实解. 現在，一个二級微分方程只能有两个独立解，所有其它的解都可以写成这两个独立解的綫性組合. 因为 $f(x+a)$ 和 $g(x+a)$ 也是薛定諤方程的解,所以必須有关系式

$$\left.\begin{aligned}f(x+a)&=\alpha_1 f(x)+\alpha_2 g(x)\\ g(x+a)&=\beta_1 f(x)+\beta_2 g(x)\end{aligned}\right\} \qquad (10\text{-}6)$$

此处 α 和 β 都是 E 的实函数. 薛定諤方程的通解可以写作如下形式:

$$\psi(x)=Af(x)+Bg(x)$$

此处 A 和 B 为任意常数. 根据(10-6)我們必須有

$$\psi(x+a)=(A\alpha_1+B\beta_1)f(x)+(A\alpha_2+B\beta_2)g(x)$$

按上述关于布洛赫函数的特性(10-5),让我們选择 A 和 B 使得

$$\left.\begin{aligned}A\alpha_1+B\beta_1&=QA\\ A\alpha_2+B\beta_2&=QB\end{aligned}\right\} \qquad (10\text{-}7)$$

此处 Q 为一常数. 这样我們便得到有如下特性的函数 $\psi(x)$.

$$\psi(x+a)=Q\psi(x) \qquad (10\text{-}8)$$

因为只有当他們的系数行列式等于零时,(10-7) 才有不为零的解 A 和 B,所以得到 Q 的方程如下:

---

3) 参看 H. A. Kramers, *Physica*, **2**, 483 (1935); F. Seitz, *The Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940, p. 279; N. F. Mott and H. Jones, *Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford, New York, 1936, p. 57; A. H. Wilson, *Theory of Metals*, 2d. ed. Cambridge, London, 1953, p. 21.

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - Q & \beta_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 - Q \end{vmatrix} = 0$$

或

$$Q^2 - (\alpha_1 + \beta_2)Q + \alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1 = 0 \qquad (10\text{-}9)$$

現在,用如下的方法我們可以証明 $\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1 = 1$: 从(10-6)我們推出

$$\begin{vmatrix} f(x+a) & g(x+a) \\ f'(x+a) & g'(x+a) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} f(x) & g(x) \\ f'(x) & g'(x) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 \\ \beta_1 & \beta_2 \end{vmatrix} \qquad (10\text{-}10)$$

此处 $f' = df/dx$,等等. 若将 $g(x)$ 的薛定諤方程乘以 $f(x)$,将 $f(x)$ 的方程乘以 $g(x)$,两者相减卽得

$$O = fg'' - gf'' = (d/dx)(fg' - gf')$$

那末,在此情形中所謂的朗斯基行列式便是一个常数:

$$\begin{vmatrix} f(x) & g(x) \\ f'(x) & g'(x) \end{vmatrix} = \text{常数}$$

从这个結果和方程 (10-10), 便可得出結論, $\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_2 = 1$. 所以我們可以将(10-9)写成

$$Q^2 - (\alpha_1 + \beta_2)Q + 1 = 0 \qquad (10\text{-}11)$$

这里应該記住 $(\alpha_1 + \beta_2)$ 为 E 的实函数. 所以一般說来有两个根 Q_1 和 Q_2, 也就是有两个具有性质 (10-8) 的函数 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$. 注意, 乘积 $Q_1Q_2 = 1$. 对于某些范围的能量 E, 卽相当于 $(\alpha_1 + \beta_1)^2 < 4$ 时, 两根为复数, 又因为 $Q_1Q_2 = 1$, 所以他們是共軛的. 因此在这些能量区域我們可以写出

$$Q_1 = e^{ika} \text{ 和 } Q_2 = e^{-ika} \qquad (10\text{-}12)$$

相应的函数 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 便具有如下性质:

$$\psi_1(x + a) = e^{ika}\psi_1(x) \text{ 和 } \psi_2(x + a) = e^{-ika}\psi_2(x) \qquad (10\text{-}13)$$

所以为布洛赫函数 (参看 10-5). 在能量 E 的其它区域, 卽相当于 $(\alpha_1 + \beta_2)^2 > 4$ 时,两根 Q_1 和 Q_2 为实数并且互为倒数. 这些根相当于具有如下形式的薛定諤方程的解

$$\psi_1(x) = e^{\mu x}u(x) \text{ 和 } \psi_2(x) = e^{-\mu x}u(x)$$

此处 μ 为一实量．虽然数学上这些解是正确的，但一般不能認为它們就是描写电子的波函数，因为它們不是有限的．所以在相当于实根 Q_1 和 Q_2 的能量范围内不存在电子态．于是上面的討論也导出了这样的概念，在一个周期势場里电子的能譜由一些允許的和禁止的区或带組成．当我們在下一节里討論电子在一个特别簡单的一維周期势場里运动时，对此还要作更进一步的說明．

10-3. 克龙尼希-潘納模型

采用一个首先由克龙尼希和潘納[4] 討論过的相当簡单的一維模型，可以說明电子在一个周期势場里的行为的主要特征．假定一个电子的势能为一列如图 10-1 所示的周期性的方阱．势能的周期为 $(a+b)$；假定在如 $0<x<a$ 范围内的势能为零，在如 $-b<x<0$ 范围内的势能为 V_0．可以将每个势阱当作是原子附近势能的粗略近似．在这两个范围内的薛定諤方程为

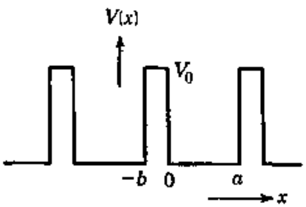


图 10-1．一維克龙尼希-潘納势場．

$$d^2\psi/dx^2+(2m/\hbar^2)E\psi=0 \text{ 若 } 0<x<a \qquad (10\text{-}14)$$

$$d^2\psi/dx^2+(2m/\hbar^2)(E-V_0)\psi=0 \text{ 若 } -b<x<0 \qquad (10\text{-}15)$$

假定所考虑的电子的能量 E 比 V_0 小．用下式定义两个实量 α 和 β

$$\alpha^2=2mE/\hbar^2 \text{ 和 } \beta^2=2m(V_0-E)/\hbar^2 \qquad (10\text{-}16)$$

并利用事实：各解必須是形式为 $e^{ikx}u_k(x)$ 的布洛赫函数，代入

4) R. de L. Kronig and W. G. Penney, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A 130**, 499 (1930)；关于这一工作的推广参看 D. S. Saxon and R. A. Hutner, *Philips Research Repts.*, **4**, 81 (1949); J. M. Luttinger, *Philips Research Repts.*, **6**, 303 (1951); G. Allen, *Phys. Rev.*, **91**, 531 (1953). Morse, *Phys. Rev.*, **35**, 1310 (1930) 曾讨论过 $V(x)=A\sin x$ 的情况．关于另一种可以计算的一维情形参看 J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **87**, 807 (1952).

(10-14)及(10-15)我們便得到 $u_k(x)$ 的方程如下:

$$d^2u/dx^2 + 2ik(du/dx) + (\alpha^2 - k^2)u = 0 \qquad 0 < x < a \qquad (10\text{-}17)$$

$$d^2u/dx^2 + 2ik(du/dx) - (\beta^2 + k^2)u = 0 \qquad -b < x < 0 \qquad (10\text{-}18)$$

这些方程的解是

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x} \qquad 0 < x < a \\ u_2 &= Ce^{(\beta-ik)x} + De^{-(\beta+ik)x} \quad -b < x < 0 \end{aligned}\right\} \quad (10\text{-}19)$$

此处 A, B, C, D 为常数. 必須选择这些常数使之滿足下列四个条件:

$$\left.\begin{aligned} u_1(0) = u_2(0), \quad u_1(a) = u_2(-b) \\ (du_1/dx)_{x=0} = (du_2/dx)_{x=0}, \quad (du_1/dx)_a = (du_2/dx)_{-b} \end{aligned}\right\} \quad (10\text{-}20)$$

因为波函数及它的微商必須是連續的, 所以有左边的两个条件. 右边两个条件則是 $u_k(x)$ 的周期性所要求的. 很明显,将 (10-20) 用于(10-19) 便得到四个包含 A, B, C, D 的綫性齐次方程式;于是便可算出波函数. 不过,对于我們的目的而言,我們更感兴趣的是求出与这些滿意解相当的能量值. 只有当 A, B, C, D 的系数行列式等于零时,上述四个方程才有一組不为零的解. 可以証明, 这将导出如下条件:

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta}\sinh\beta b\sin\alpha a + \cosh\beta b\cos\alpha a = \cos k(a + b) \quad (10\text{-}21)$$

为了得出更为便利的方程, 克龙尼希和潘納考慮了勢壘变成 δ 函数时的情形, 即 V_0 趋于无穷而 b 趋于零, 但是 $V_0 b$ 的乘积保持有限. 在这种情况下(10-21)变成

$$(mV_0 b/\hbar^2\alpha)\sin\alpha a + \cos\alpha a = \cos ka \qquad (10\text{-}22)$$

現在让我們定义一个量

$$P = mV_0 ba/\hbar^2 \qquad (10\text{-}23)$$

这个量显然可以作为勢壘"面积" $V_0 b$ 的一种量度. 換句話說, 将 P 加大的物理意义是, 使一个給定的电子被某一个陷阱束縛得更

紧．从最后两个方程我們可以看出，只有当下式得到满足时，才存在波函数的解．

$$P\frac{\sin\alpha a}{\alpha a}+\cos\alpha a=\cos ka \qquad (10\text{-}24)$$

作为一个例子，我們在图 10-2 里就 $P=3\pi/2$ 时将这个方程的左边两項当作 αa 的函数作图．讀者記得 α^2 比例于能量 E，即是，横坐标为能量的一种量度．更进一步，重要的是認識到，如图 10-2 里的两条水平綫所标明的一样，方程式右边只能具有从 -1 到 $+1$ 之间的值．所以只是当 αa 的值使方程左边的值处在 ±1 之間时条件 (10-24) 才能满足．

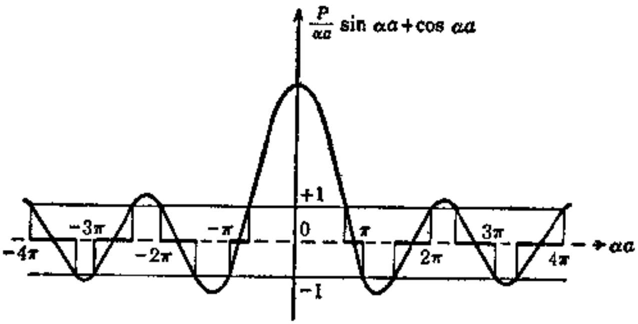


图 10-2．(10-24)的左方与 αa 的函数关系，在 $P=3\pi/2$ 时的作图．用加重线画出了允許的能量范围．

从此图里可以获得下列有意义的結論：

(a) 电子的能譜包含許多由禁区隔开的允許能带．

(b) 允許能带的寬度随 αa 値增加而增加，即是随能量增加而增加；这是由于 (10-24) 中的第一項平均說来随 αa 增加而减小所引起的結果．

(c) 允許带的寬度随 P 增加而减小，即是随电子"結合能"的增加而减小．在 $P\to\infty$ 的极端情形中，允許区域变成无限窄狹，能譜变成綫譜．在这种情形中，只是当 $\sin\alpha a=0$，即 $\alpha a=\pm n\pi$，$n=1,2,3,\cdots$时，(10-24)才能有解．根据这一点以及(10-16)，

能譜便由下式所給定:

$$E_n=(\pi^2\hbar^2/2ma^2)n^2 \quad 此处\ P\to\infty \tag{10-25}$$

我們認識到，这是在一个具有原子尺度的常势能盒子里的一个質点的能級(参看附录 B)．从物理观点看来,这是可以預期的結果,因为对大 P 而言，利用燧道效应通过势壘变成不大可能了．

在图 10-3 中对这些結論作了总結，在該图中給出了能譜与 P 的函数关系．在 $P=0$ 时,我們即得到自由电子模型,能譜是（准）連續的；若 $P=\infty$，則得到如在上面（c）中討論过的綫譜．若对一个給定的 P 值,画出一条垂直綫,便得到允許带与禁止带的位置和寬度；阴影的面积相当于允許带．

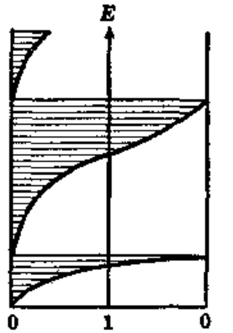


图 10-3． 允许的和禁止的能量区域（分別用阴影及空白表出）与 P 的函数关系．最左边相当于 $P=0$（自由电子），最右边相当于 $P=\infty$．

也可能从（10-24）得出能量 E 与波数 k 的函数关系;結果如图 10-4a 所示．这样便使我們得到結論:

（d）在 E 对 k 的曲綫里,在

$$k=n\pi/a,\ n=1,2,3,\cdots \tag{10-26}$$

处将出現不連續．上列 k 値定出第一，第二，等等布里淵区的边界．应該指出的是，在图 10-4a 里只給出了全部 $E(k)$ 曲綫的一半；所以第一区是从 $-\pi/a$ 到 $+\pi/a$．类此,第二区包含两部分如图中所示;一部分从 π/a 到 $2\pi/a$,另一部分从 $-\pi/a$ 到 $-2\pi/a$．

从(10-24)可以得到另一重要結論:

（e）在一个給定的能带內,能量为 k 的周期函数．例如,若将 k 換成 $k+2\pi n/a$,此处 n 为一整数,則（10-24)的右边保持不变．換句話說,k 不是唯一地决定了的．所以引入“簡約波矢量”使其范围限制在

$$-\pi/a\leqslant k\leqslant\pi/a \tag{10-27}$$

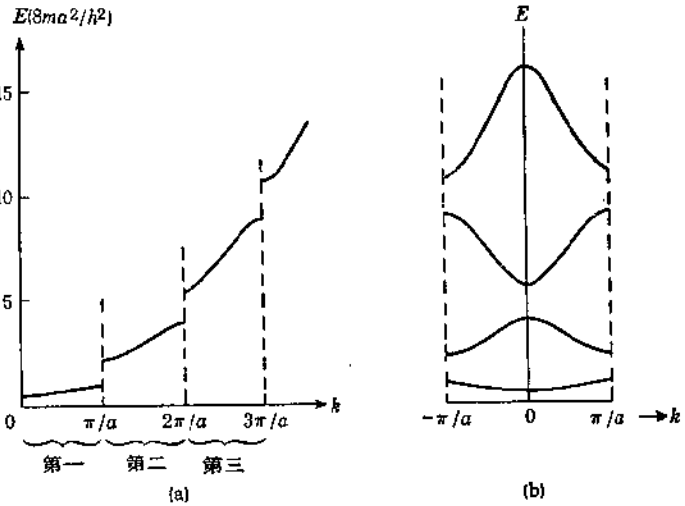


图 10-4. 在(a)中对于 $P = 3\pi/2$ 画出了能量与 k 的函数关系；标明了布里渊区(注意这只是全图的一半)。在(b)中，将 E 对简约波矢量作图。

之間常常是較为便利的。能量对簡約波矢量的作图如图 10-4b 所示。可以在此指出的是，实际上也可以一般地从布洛赫函数(10-8)的形式得出 k 不是唯一地决定了的結果。让我們考慮函数 $e^{ikx}u_k(x)$，并引入新波矢量 $k' = k + 2\pi n/a$，此处 n 为一整数。我們便可写出

$$\psi = e^{ik'x}u_k(x)e^{-2\pi inx/a} = e^{ik'x}u_{k'}(x) \qquad (10\text{-}28)$$

注意，$u_{k'}(x)$ 也具有与晶格相同的周期，所以正如起始函数 $e^{ikx}u_k(x)$一样，(10-28)同样为一个正确的布洛赫函数。

每个能带中可能波函数的数目。直到現在为止，我們假定了晶体是无限的，但是現在我們必須研究加上边界条件所引起的后果。因为采用的是行波图案，故利用循环边界条件或周期边界条件是較为便利的（关于在原子鏈的弹性波理論中所遇到的相同的問題参看2-9节）。在长度为 L 的綫性晶体中，可以选边界条件为

$$\psi(x + L) = \psi(x) \qquad (10\text{-}29)$$

严格說来，这个条件只对圆形晶格适用，但是如在2-9节中解释过的一样，它也适用于宏观的綫性晶格. 因为我們討論的是布洛赫函数，就要求

$$e^{ik(x+L)}u_k(x+L)=e^{ikx}u_k(x)$$

由于 u_k 的周期性，故有 $u_k(x+L)=u_k(x)$，于是边界条件要求

$$k=2\pi n/L,\ 此处\ n=\pm1,\ \pm2,\ \cdots \tag{10-30}$$

所以在范围 dk 內可能的波函数(或 k 值)的数目便是

$$dn=Ldk/2\pi \tag{10-31}$$

因为 k 是由(10-26)式限制，可以断定在(10-30)中 n 的最大值为 $L/2a=N/2$，此处 N 为晶胞数. 这使我們得到一个非常重要的結論:

(f) 在任何一个能带里，可能的波函数的总数等于晶胞数 N.

現在由于电子的自旋以及泡利不相容原理的結果，每个波函数最多只能被两个电子"占据"[5]. 所以每个能带最多能容納的电子数等于晶胞数的二倍. 換句話說，若在一个能带里有 $2N$ 个电子，这个能带便完全被占滿了. 我們在下面将看到，这个結論对区别金属，絕緣体和半导体有着深远的影响.

10-4. 按照能带理論电子在一維空間的运动

对在真实晶体中所碰到的实际勢能而言，克龙尼希-潘納模型显然是一种过份簡化了的情形. 不过，在我們討論从更真实的模型所得的結論以前，就至今为止对能带理論中的电子运动已經得到的結論，討論其后果，将是有用的. 首先，让我們考虑一个波矢量 k 描写的电子的速度. 从粒子的波动力学理論推得，一个粒子的速度等于代表这个粒子的波的羣速度[6]，即是

$$v=d\omega/dk \tag{10-32}$$

此处 ω 为德布罗意波的角频率；它与粒子能量之間的关系为

5) 参看附录C.

6) 参看，例如，M. Born, *Atomic Physics*, 5th ed., Hafner, New York, 1951.

$E=\hbar\omega$. 所以代替(10-32),一个粒子的速度我們可以一般地写为,

$$v=\hbar^{-1}(dE/dk) \qquad (10\text{-}33)$$

此式本身說明 E 对 k 曲綫的重要性. 在自由电子的情形中 $E=\hbar^2k^2/2m$, 从 (10-33) 立即得到恆等式 $v=\hbar k/m=p/m$. 不过从图 10-4 可以看出, 在能带理論里 E 一般不与 k^2 成比例. 利用如图 10-5a 的 $E(k)$ 曲綫,我們可以按 (10-33) 得出速度与 k 的函数关系, 如图 10-5b 中的曲綫. (注意, 对于自由电子而言 v 比例于 k.) 由于 $E(k)$ 曲綫的周期性可以断定, 在能带的顶和底处 $dE/dk=0$,故 $v=0$. 速度的絕对值在 $k=k_0$ 处达到极大,此处 k_0 为 $E(k)$ 曲綫的拐点. 重要的是注意到, 在此拐点以上,速度随能量增加而减小,这是与自由电子的行为完全不同的一种特性.

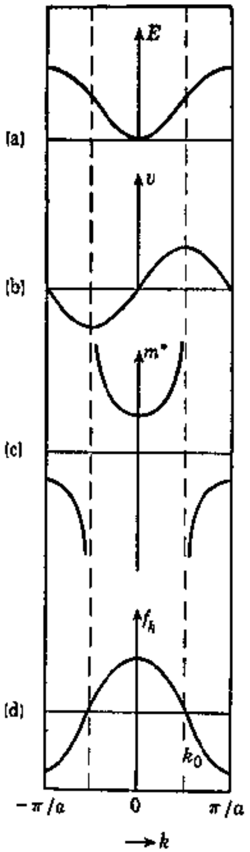


图 10-5. 能量,速度,有效质量和 f_k 与 k 的函数关系. 虛线相当于 $E(k)$ 曲线中的拐点.

一个电子的有效質量. 现在討我們考慮, 外加电場 F 将使一个电子受到什么影响[7]. 假定所考慮的布里渊区只包含一个电子, 所以不牵涉泡利不相容原理. 若电子开始时在 k 态. 在外場作用了短时 dt 后,这个电子就获得能量

$$dE=eFvdt=(eF/\hbar)(dE/dk)dt \qquad (10\text{-}34)$$

此处我們利用了(10-33)[8]. 因为 $dE=(dE/dk)dk$, 所以由于外場作用的結果,

7) 为了避免与能量混淆,将用 F 来代表电場.

8) 在本节中,只预备讨论外場对电子运动的影响. 实际上,电子也与晶格振动相互作用而引起电阻率. 关于电阻率问题将在第十一章中讨论.

波矢量的改变率便由下式給定

$$dk/dt = eF/\hbar \tag{10-35}$$

为了要得到电子的加速度，将(10-33)对 t 微分；給出

$$a = dv/dt = (1/\hbar)(d^2E/dk^2)(dk/dt) \tag{10-36}$$

从最后两个方程可以推得

$$a = (eF/\hbar^2)(d^2E/dk^2) \tag{10-37}$$

将这个結果与質量为 m 的自由电子的加速度比較，对我們是有启发的，

$$a = eF/m$$

从最后两个式可以断定，这个电子的行为就好象它具有一个有效質量 m^*，等于

$$m^* = \hbar^2/(d^2E/dk^2) \tag{10-38}$$

所以有效質量由 d^2E/dk^2 所决定；此結果又一次表明 $E(k)$ 曲綫对电子运动的重要性．在图 10-5c 中将有效質量表示为 k 的函数；此曲綫显出的有意义的特点是，在能带的下半部 m^* 为正，在上半部时則为負．在曲綫 $E(k)$ 的拐点，m^* 为无穷大．就物理意义而論，这意味着在能带上半部电子的行为就象是一个带正电的粒子，在 10-6 节中将对此作进一步的解釋．考慮 $v(k)$ 曲綫并利用(10-35)我們可得到同样的結果．若一个电子从 $k=0$ 处开始；当加了一个外电場时，波矢量将随时間綫性上升．直到速度达到极大値以前，外場将使电子加速；不过，在通过极大点以后，同一外場将使电子的 v 減小，即是，在能带的上部質量必定变成为負値．

引入如下的一个比値常常是較为便利的：

$$f_k = m/m^* = (m/\hbar^2)(d^2E/dk^2) \tag{10-39}$$

此处 f_k 是一个电子在 k 态里“自由”到如何程度的量度．若 m^* 大，則 f_k 就小，即是粒子的行为就好象是一个“重”粒子．若 $f_k = 1$，电子的行为就好象是一个自由电子．注意，如图 10-5d 所示，f_k 在能带下半部为正，在上半部为負．

我們可以在此提到的是，若将上面的論証方法推广到三維空

間,便可用下式来代表有效質量:

$$1/m^* = (1/\hbar^2)\mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}}\,\mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}}\,E(\boldsymbol{k})$$

此处 $\mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}}\,\mathrm{grad}_{\boldsymbol{k}}\,E(\boldsymbol{k})$ 为一个张量，它具有一般形式为 $\partial^2E/\partial k_i\partial k_j$ 的九个分量,此处 $i, j = x, y, z$[9].

10-5. 金属,絕緣体和本征半导体之間的区别

虽然要在考虑了三維的周期势能的結果以后，才有可能对这三类物质作出适当的区分，但在这里指出如何能根据能带理論很自然地引出这种区分,对我們是有益的. 为了說明这一点,让我們考虑某一个能带，假定如图 10-6 所示,电子将此带填满到某个 k_1 值. 与外电場的影响有关的是，要知道在此能带里的 N个电子相当于多少个"自由"电子. 可以認为，只要知道了这个問題的答案，我們就可能对与这能带相联系的电导率作出一些結論. 按前节所述，在这个能带里"自由"电子的有效数应等于

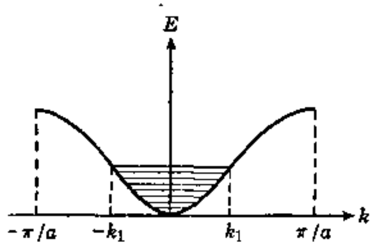


图 10-6. 在 $T=0$ 时,能带填满到 k_1 态.

$$N_{\text{有效}} = \sum f_k \tag{10-40}$$

此处求和包括能带里所有被占据了的态. 現在,按 (10-31), 在具有长度 L 的一維晶格中在 dk 范围内(不考虑自旋)的态数为 $Ldk/2\pi$. 因为在图 10-6 中的阴影部分，两个电子占有一个态,所以可以用下式来代替(10-40):

$$N_{\text{有效}} = (L/\pi)\int_{-k_1}^{+k_1} f_k dk = (2Lm/\pi\hbar^2)\int_0^{k_1}(d^2E/dk^2)dk$$

在此我們利用了(10-39). 于是在这个能带里电子的有效数便是

$$N_{\text{有效}} = (2Lm/\pi\hbar^2)(dE/dk)_{k=k_1} \tag{10-41}$$

---

9) 参看,例如，F. Seitz, *Op. Cit.*, p. 316.

从这个結果我們得出下面的結論:

(i) 在满带里电子的有效数为零, 因为在带的頂端 dE/dk 为零.

(ii) 在填满到 $E(k)$ 曲綫拐点的能带里,电子的有效数达到最大,因为此时 dE/dk 具有一个极大値.

从上面的討論里可以断定,若在一种固体里,有一些能带全部被占满了,而另外一些完全空着时,这种固体便是一种絕緣体(参看图 10-7a). 另一方面,若是一种固体包含着沒有全部占满的能带,它就会具有金属的特性(参看图 10-7c). . 显然,图 10-7a 所描繪的情况,实际上只是在絕对零度时才可能发生,此时晶体处在最低的能态. 当温度不为零时, 在上部满带里的一些电子会被激发,进入到紧接着的空带("导带"), 传导就变成可能了. 不过,若禁带寬度为几个电子伏的数量級时,在所有实际問題中,这种固体仍然是一种絕緣体. 金刚石是一个例子, 其禁带寬度約为 7 电子伏. 若禁带寬度小,例如約一电子伏,热激发的电子数可能达到相当多,这种情形我們称之为本征半导体. 例子有鍺和硅. 显然,絕緣体和半导体之間的差别只是一种量的差别. 事实上, 所有本征半导体在 $T=0$ 时都是絕緣体,而所有絕緣体在 $T>0$ 时都可当作是半导体. 在此可以指出的是, 半导体的电导率一般說来随温度增加而增加, 而金属的电导率则随温度增加而减小. 在后面几

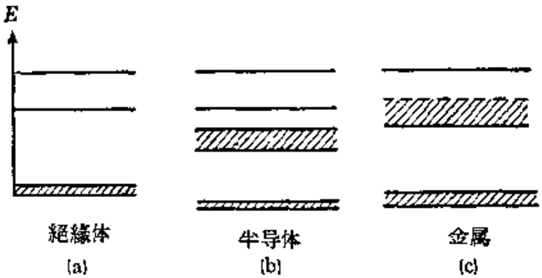


图 10-7. 在 $T=0$ 时絕緣体、本征半导体、及金属中的电子分布. 阴影部分为电子所占据的范围.

章中还要对这些物质的性质作进一步討論.

应該指出的是，三維模型允許能带有迭交的可能（参看节10-9）;即是,在一維模型中应該是絕緣体的固体,在三維中可能变成金属;例如在后面会看到,二价金属就是这样的一种例子.

10-6. “空穴”的概念

剛才提到过,若温度不为零,在本征半导体中,就有一些电子将从上部的滿带經热激发而进入到导带.所以在正常情况下被填滿了的能带里便有一些态空出来了.在下章里我們将看到，这些空出来的态主要是在滿带的頂端附近.讓我們暫时考虑在一維晶格的滿带里的单一“空穴”,并且討論它在外場作用下对这个能带的集体行为的影响.令 $-e$ 表示一个电子的电荷, $\boldsymbol{v}_i$ 表示其速度,在沒有外場时，与完全填滿的带里所有电子相联系的电流可以写为

$$\boldsymbol{I}=-e\sum_{i}\boldsymbol{v}_i=-e\left[\boldsymbol{v}_j+\sum_{i\neq j}\boldsymbol{v}_i\right]=0 \qquad (10\text{-}42)$$

所以若失去了 j 电子,我們就該得到

$$\boldsymbol{I}=-e\sum_{i\neq j}\boldsymbol{v}_i=e\boldsymbol{v}_j \qquad (10\text{-}43)$$

加上外电場 $\boldsymbol{F}$,由于外場所引起的电流 $\boldsymbol{I}$ 的改变率为

$$d\boldsymbol{I}/dt=e(d\boldsymbol{v}_j/dt)=-e^2\boldsymbol{F}/m_j^* \qquad (10\text{-}44)$$

現在,因为空穴傾向于居留在差不多占滿了的带的較上部,在那里 m_j^* 为負,于是(10-44)的右边变成为正.換句話說,失掉了一个电子的滿带,其行为就象是一个有效質量为 $|m^*|$ 的“正空穴”.如在后面将看到的一样,这个概念在传导理論及霍耳效应里极其重要.例如，它說明为什么有些物質具有正霍耳系数，而不是負霍耳系数(自由电子只能給出負霍耳系数).

10-7. 电子在三維晶格里的运动

到此为止，我們的討論仅限于一种簡单的一維周期势能.現

在我們将一般地討論三維晶格里的电子的运动. 所得結果虽然要复杂得多,但与用克龙尼希-潘納模型所得到的結果非常类似.

一种具有初基平移矢量 $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ 的无限晶体,其最基本的性質是,若作一个与任意矢量 $\boldsymbol{d}$ 相当的平移,

$$\boldsymbol{d} = d_1\boldsymbol{a}_1 + d_2\boldsymbol{a}_2 + d_3\boldsymbol{a}_3 \tag{10-45}$$

此处 d_1, d_2, d_3 为整数,我們将达到一个在几何上与起始点完全相等的点. 所以若我們作任意一个由矢量 $\boldsymbol{d}$ 所定义的平移,晶体的物理性質将保持不变. 例如,若一个电子的势能是由 $V(\boldsymbol{r})$ 所給定,我們就必須具有

$$V(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{d}) \tag{10-46}$$

如 $\boldsymbol{d}$ 这类的矢量称作正晶格矢量;我們用了形容詞"正"字,是要使这种矢量与下面将引入的那种"倒"晶格矢量有所区别. 为了要討論一个电子在周期势能里的行为,先考虑如何用三維的傅里叶級数表示如(10-46)的周期函数,将是便利的. 对于满足下述条件的一維周期势能,

$$V(x) = V(x + d_1a), \text{ 此处 } d_1 \text{ 为整数},$$

自然我們总可以写出

$$V(x) = \sum_g V_g \exp(2\pi igx/a) \quad \text{此处 } g \text{ 为整数} \tag{10-47}$$

此处求和包括从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 所有的整数; 系数 V_g 为傅里叶系数. 可以容易地証明这个級数的确满足周期性的要求,其証明如下: 将(10-47)里的 x 換成 $x + d_1a$,此处 d_1 为整数,我們得到

$$V(x + d_1a) = \sum_g V_g \exp(2\pi igx/a + 2\pi igd_1)$$

不过,因为 gd_1 为整数, $\exp(2\pi id_1g) = 1$,上式右边即等于 $V(x)$.

类此,在一种立方晶格里的势能满足要求

$$V(x, y, z) = V(x + d_1a, y + d_2a, z + d_3a) \tag{10-48}$$

此处 d_1, d_2, d_3 为整数. 讀者能容易地証明,可以将 $V(x, y, z)$ 写成三維的傅里叶級数如下.

$$V(x,y,z)=\sum_{g_1}\sum_{g_2}\sum_{g_3}V_{g_1g_2g_3}\exp[(2\pi i/a)(g_1x+g_2y+g_3z)] \tag{10-49}$$

現在我們回到一种一般的三維晶格，它所具有的初基平移矢量 $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$,大小不一定相等，方向也不一定相互垂直;如何將一个具有周期性如(10-46)的势能写成三維傅里叶級数,并不是立刻就可以看出来的．不过,若我們引入所謂倒晶格,这件工作也就相当容易了．倒晶格由三个初基平移矢量 $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_3$ 来定义,它們滿足于下列条件:

$$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=\delta_{ij}=\begin{cases}1, & 若\ i=j\\ 0, & 若\ i\neq j\end{cases} \tag{10-50}$$

所以矢量 $\boldsymbol{b}_1$ 垂直于通过正晶格矢量 $\boldsymbol{a}_2$ 和 $\boldsymbol{a}_3$ 的平面．显然这些 $\boldsymbol{b}$ 的明显表达式为

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3}{\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)},等等 \tag{10-51}$$

由这些式子可以用正晶格中初基平移矢量得出 $\boldsymbol{b}$ 的絕对値．任意一个如下的矢量称为一个倒晶格矢量．

$$\boldsymbol{n}=n_1b_1+n_2b_2+n_3b_3,此处\ n_1,\ n_2,\ n_3\ 为整数 \tag{10-52}$$

这些矢量的末端决定倒晶格的格点． 讀者自己可以証明，一个 f.c.c. 的倒晶格是 b.c.c.，反之亦然[10]．

現在我們要証明,一个三維的傅里叶級数

$$V(\boldsymbol{r})=\sum_{n}V_n\exp(2\pi i\,\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{10-53}$$

表現出(10-46)所要求的周期性[11]．符号 V_n 代表 V_{n_1,n_2,n_3},求和包括所有从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的整数 n_1, n_2, n_3．其証明如下．对(10-53)作一正晶格矢量 $\boldsymbol{d}$ 的平移,便得

10) 关于倒晶格的其它性质,参看,例如,在本章末所列举的布里渊的书。

11) 有些作者利用关系式 $\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij}$ 来定义倒晶格;利用这个定义则(10-53)中的指数就不包含因子 2π.

$$V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{d})=\sum_{\boldsymbol{n}} V_{\boldsymbol{n}}\exp[2\pi i(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}+\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{d})]$$

但是,根据(10-45),(10-50)和(10-52), $\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{d}=n_1d_1+n_2d_2+n_3d_3$, 是一整数. 所以上式的右边等于 $V(\boldsymbol{r})$, 于是得到了要証明的結論.

我們現在旣已得到一种方法, 将一个三維的周期函数展成傅里叶級数, 让我們考虑电子在一个具有三維周期性的勢能里运动的某些一般特征. 首先, 在 10-2 节里討論过的一維情形下, 波函数形式的布洛赫定理,可以推广到三維空間. 其結果是,波函数为类似于(10-4)的形式

$$\psi(\boldsymbol{r})=e^{\pm i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \qquad (10\text{-}54)$$

此处 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$具有晶格的周期性. 于是,一般說来,我們可以写为

$$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\sum_{\boldsymbol{n}} c_{\boldsymbol{n}}\exp(2\pi i\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}) \qquad (10\text{-}55)$$

此处 $\boldsymbol{n}$ 为倒晶格中的一个矢量. 与关于(10-28)所作的評論类似,我們可以証明, 对于任意两个布洛赫函数, 若其波矢量的差为 2π 乘上一个倒晶格矢量,则这两个函数在物理上是等价的. 例如,令 $\boldsymbol{n}$ 为一个倒晶格矢量,让我們在(10-54)里引入另一个波矢量 $\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}+2\pi\boldsymbol{n}$ 代替 $\boldsymbol{k}$. 那末我們可以写出

$$\psi(\boldsymbol{r})=e^{\pm i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}e^{\mp 2\pi i\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r}}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=e^{\pm i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}u_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})$$

这里由上式所定义的 $u_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})$仍旧是周期函数,因为$\exp(\pm 2\pi i\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r})$是周期函数, 即是, 我們依然得到一个布洛赫函数. 我們也可以說, $\boldsymbol{k}$ 不是唯一地决定了的, 或者就物理意义而論, $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{k}+2\pi\boldsymbol{n}$ 相当于同一个态.为了避免在物理上等价的解里出现不同的 $\boldsymbol{k}$ 值,将 $\boldsymbol{k}$ 值的范围加以限制是方便的. 最方便的方法是将 $\boldsymbol{k}$ 沿 $\boldsymbol{b}_1,\boldsymbol{b}_2,\boldsymbol{b}_3$ 方向的分量 k_1, k_2, k_3 限制在如下的范围:

$$\left.\begin{aligned}-\pi b_1\leqslant k_1\leqslant \pi b_1\\ -\pi b_2\leqslant k_1\leqslant \pi b_2\\ -\pi b_3\leqslant k_3\leqslant \pi b_3\end{aligned}\right\} \qquad (10\text{-}56)$$

在这种情况下我們称 $\boldsymbol{k}$ 为簡約波矢量;由(10-56)所定义的 $\boldsymbol{k}$ 空間

称为第一布里渊区或簡約区。

如在克龙尼希-潘納模型里一样，一个給定的簡約波矢量 $\boldsymbol{k}$ 相当于一組能量值 $E_1(\boldsymbol{k})$, $E_2(\boldsymbol{k})$, $\cdots$，此处下标指的是某給定的能带。在每一个能带里，$\boldsymbol{k}$ 值按(10-56)而受到限制。現在我們将証明，对于一种有限的晶体，在某一能带里簡約 $\boldsymbol{k}$ 的可能值的数目等于該晶体所包含的晶胞数。这个結論与 10-3 节里对克龙尼希-潘納模型所作的結論 (f) 类似。考虑一块边长为 $N_1\boldsymbol{a}_1$, $N_2\boldsymbol{a}_2$, $N_3\boldsymbol{a}_3$ 的立方体的晶体，此处 N_1, N_2, N_3 为大的整数。利用循环边界条件(比較 10-29)，波函数应該满足条件

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r} + N_1\boldsymbol{a}_1 + N_2\boldsymbol{a}_2 + N_3\boldsymbol{a}_3) \qquad (10\text{-}57)$$

因为 $\psi(\boldsymbol{r})$ 为 (10-54) 型的布洛赫函数，此中 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 与晶格同周期，上述条件相当于要求

$$\boldsymbol{k}\cdot(N_1\boldsymbol{a}_1 + N_2\boldsymbol{a}_2 + N_3\boldsymbol{a}_3) = 2\pi \text{ 乘某一整数} \qquad (10\text{-}58)$$

这意味着可能的 $\boldsymbol{k}$ 值由下式給出：

$$\boldsymbol{k} = 2\pi[(n_1/N_1)\boldsymbol{b}_1 + (n_2/N_2)\boldsymbol{b}_1 + (n_3/N_3)\boldsymbol{b}_3] \qquad (10\text{-}59)$$

此处 n_1, n_2, n_3 为整数，因为把这个式子中的 $\boldsymbol{k}$ 代入 (10-58)，則(10-58)的左边簡化成 $2\pi(n_1 + n_2 + n_3)$；任何不按(10-59)选择的 $\boldsymbol{k}$ 值就不会满足(10-58)。現在，沿倒晶格矢量方向的 $\boldsymbol{k}$ 值的分量按(10-56)而受到限制。据此幷根据 (10-59) 便可断定，n_1, n_2, n_3 只能具有总数分别为 N_1, N_2, N_3 个不同值。換句話說，在一个能带里 $\boldsymbol{k}$ 值的总数由乘积 $N_1N_2N_3$ 所給定，此数等于晶体中所包含的晶胞数。若不計算自旋的两个可能方向，則每个 $\boldsymbol{k}$ 値相当于一个波函数；若考虑到自旋，則在一个能带里的可能电子态数就等于晶体中晶胞数的两倍。也可以用如下的方法来表达这里所得到的这个結果。考虑一个单位体积的晶体，晶胞的体积为 $\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3) = \Omega$。此晶体便包含 $N = 1/\Omega$ 个晶胞。作为一个习題我們让讀者証明，在倒晶格里，一个晶胞体积由 $\boldsymbol{b}_1\cdot(\boldsymbol{b}_2\times\boldsymbol{b}_3) = N$ 所給定的。因为整个簡約区包含 N 个可能的 $\boldsymbol{k}$ 値，而这些値又均匀地分布在 $\boldsymbol{k}$ 空間里，所以每单位体积的晶体里与 $\boldsymbol{k}$ 空間体积元

$d\Omega_k$ 相当的电子态数 dn_s 便是

$$dn_s = (2/8\pi^3)d\Omega_k \qquad (10\text{-}60)$$

因子 2 是由于自旋所引起的。dn_s 称之为在 $\boldsymbol{k}$ 空間与 $d\Omega_k$ 元相应的态密度。在下面的討論里，我們常常需要引用，在单位体积的晶体里每单位能量間隔內的态数。于是考虑在 $\boldsymbol{k}$ 空間里的两个等能面，一个是 E，另一个是 $E + dE$。在 $\boldsymbol{k}$ 空間里，与微分面积 ds 相当而以等能面为界的体积元 $d\Omega_{\boldsymbol{k}}$，便由下式給定：

$$d\Omega_{\boldsymbol{k}} = dS[\,|\text{grad}_{\boldsymbol{k}}\, E(\boldsymbol{k})|\,]^{-1}dE$$

所以每单位能量間隔內的态密度由下式給出：

$$dn_s/dE = (2/8\pi^3)\int\frac{dS}{|\text{grad}_{\boldsymbol{k}}\, E(\boldsymbol{k})|} \qquad (10\text{-}61)$$

此处积分包括等能面的整个面积。

10-8. 紧束縛电子近似

作为計算在固体里电子能級的一个例子，我們将較詳細地討論一种特殊的近似方法，即是，紧束縛电子近似。在这种近似里，我們从一个自由原子里的电子波函数出发，組成一种晶体軌道波函数，即是，在整个晶体周期場里描写电子的布洛赫函数。因为它是以原子軌道的綫性組合为基础的，我們簡称之为LCAO* 法。我們将看到，当我們使自由原子相互靠近而形成一种晶体时，相当于使自由原子的分立的电子能級扩张成能带。从下面将引入的假設我們能看清楚，这种近似只对原子中的內层电子

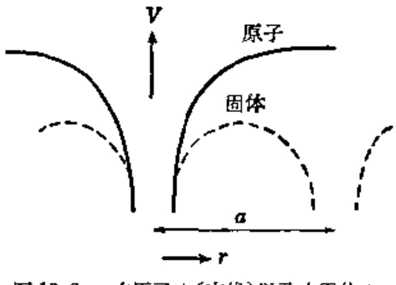


图 10-8． 在原子中(实线)以及在固体中(虛线)一个电子的势能的示意图．

* LCAO 为"原子軌道的线性组合"的英文缩写．——译者注

适用.

首先考虑在一个自由原子里的电子．若这个电子在原子核的場加上它在原子中其它电子的場里的势能由 $V_a(\boldsymbol{r})$所給定,此处 $\boldsymbol{r}$ 代表距原子核的距离．势能具有的形式如图 10-8 中的实綫所示．設这个电子在自由原子里的波函数为 $\phi(\boldsymbol{r})$，并令其能量为 E_0．于是此波函数滿足薛定諤方程式，

$$-(\hbar^2/2m)\nabla^2\phi + V_a(\boldsymbol{r})\phi = E_0 \tag{10-62}$$

我們将假定能级是非簡并的，即是，只有一个波函数与 E_0 相应．而且，我們将假定波函数是归一化了的．然后若使相似的原子靠近形成为一种晶体,那末晶体内电子的势能其形式便为图 10-8 中的虚綫所示．用 $V(\boldsymbol{r})$ 表示在这种情形中的势能，此处 $V(\boldsymbol{r})$ 具有与晶格周期相同的周期．取某个原子作为我們的坐标原点，便可用矢量 $\boldsymbol{R}_j$ 来表示任意一个原子的位置,此处 $\boldsymbol{R}_j$ 为一个晶格矢量．在紧束縛电子近似里，我們假定处于一个特定原子核 j 附近的电子只略微受到其它原子存在的影响,即是,当矢量 $\boldsymbol{r}$ 的端点是在 $\boldsymbol{R}_j$ 的附近时,这个电子的波函数則近似地由 $\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)$給定,而这个电子的能量仍然很接近在自由原子中的值 E_0．于是，可以用一种形式如下的綫性組合作基础，来計算在晶体里具有波矢量 $\boldsymbol{k}$ 的电子的能量：

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_j C_j(\boldsymbol{k})\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j) \tag{10-63}$$

因为这个表达式滿足刚才提到过的近似：若 $\boldsymbol{r}$ 是在 $\boldsymbol{R}_j$ 附近,則除开 $\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)$以外,求和里所有各項的貢献都是很小的．不过,因为我們討論的是在一个周期場里的电子，其波函数必須是布洛赫函数，这限制了系数 C_j 的选择．若是取(10-63)里的 $C_j(\boldsymbol{k})$ 等于 $\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j)$我們便得到

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_j \phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j) \tag{10-64}$$

这个式子的确具有布洛赫函数的性质．若作一个与晶格矢量如

$\boldsymbol{R}_m$ 相当的轉換便可以看出此点。这种轉换給出

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_m)=\sum_j e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j}\phi[\boldsymbol{r}-(\boldsymbol{R}_j-\boldsymbol{R}_m)]$$

$$=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\sum_j e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_j-\boldsymbol{R}_m)}\phi[\boldsymbol{r}-(\boldsymbol{R}_j-\boldsymbol{R}_m)]$$

然而,最后式子里的求和項等于 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$, 所以 (10-64) 具有一个布洛赫波的特性. 我們現在将以波函数(10-64)为基础,来計算晶体里一个波矢量为 $\boldsymbol{k}$ 的电子的能量. 这种計算可以从下列表达式开始:

$$E(\boldsymbol{k})=\int\psi_{\boldsymbol{k}}^*\mathscr{H}\psi_{\boldsymbol{k}}d\tau\Big/\int\psi_{\boldsymbol{k}}^*\psi_{\boldsymbol{k}}d\tau \qquad (10\text{-}65)$$

此处 $\mathscr{H}$ 是在晶体里的一个电子的哈密頓算符; 分母使布洛赫函数得到了适当的归一化. 分母将变成

$$\int\psi_{\boldsymbol{k}}^*\psi_{\boldsymbol{k}}d\tau=\sum_j\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_j-\boldsymbol{R}_m)}\int\phi^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)d\tau$$

現在只是当 $\boldsymbol{r}$ 的端点是在原子 m 附近时, $\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$ 才具有較大的值;同样,只是在原子 j 附近 $\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)$才具有較大的值. 换句話說, 即令是对最近邻而言, 各波函数之間仍很少交迭. 所以,在一級近似中, 我們将忽略所有的迭交, 于是在对 j 求和中只保留 $j=m$ 一項. 因为我們假定原子的波函数是归一化的, 我們便可以写出

$$\int\psi_{\boldsymbol{k}}^*\psi_{\boldsymbol{k}}d\tau=\sum_m\int\phi^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)d\tau=N \quad (10\text{-}66)$$

此处N为晶体中原子的总数. 現在讓我們考慮(10-65)中的分子. 在晶体中一个电子的哈密頓量可以写作

$$\begin{aligned}\mathscr{H}&=-(\hbar^2/2m)\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\\&=-(\hbar^2/2m)\nabla^2+V(\boldsymbol{r})-V_a(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)+V_a(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)\\&=-(\hbar^2/2m)\nabla^2+V'(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)+V_a(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)\end{aligned} \quad (10\text{-}67)$$

此处我們引入了如下的量:

$$V'(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)\equiv V(\boldsymbol{r})-V_a(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j) \qquad (10\text{-}68)$$

引入这个量的理由見下文就可明白. $V'(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)$ 的物理意义是,

它代表在晶体中一个电子在 $\boldsymbol{r}$ 点的势能减掉在单个原子中（即只有一个原子在 R_j 时)电子在同一位置的势能．换句話說，$V'(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)$ 表示除开在 $\boldsymbol{R}_j$ 处的一个原子以外，所有其他的原子对在 $\boldsymbol{r}$ 处的一个电子所引起的势能．在某种意义上說来，它是一种微扰的势能．按照图 10-8，$V'(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)$为一負量．将哈密頓算符(10-67)代入(10-65)，利用(10-66)，并認識到

$$-(\hbar^2/2m)\nabla^2\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)+V_a(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)=E_0$$

此处 E_0 为一个电子在自由原子中的能量，我們得到

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{1}{N}\sum_j\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_j-\boldsymbol{R}_m)}\int\phi^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)[E_0+ \\ +V'(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)]\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)d\tau$$

首先考虑包含 E_0 的一項．因为迭交总是很小的，我們便可以在对 m 求和中，忽略除开 $m=j$ 以外所有其他項．所以包含 E_0 的一項变成

$$\frac{1}{N}\sum_j\int\phi^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)E_0\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)d\tau=E_0$$

在包含"微扰"势能 $V'(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)$的一項中，除开与最近邻相当的波函数 ϕ 之間的迭交以外，我們将忽略所有其他的波函数迭交．更进一步，我們将假定原子波函数 ϕ 为球形对称的(若它們是 s 波函数，情况就会是这样的)．定义两个正量 α 和 γ，如

$$\alpha=-\int\phi^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)V'(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)d\tau \quad (10\text{-}69)$$

$$\gamma=-\int\phi^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)V'(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)d\tau \quad (10\text{-}70)$$

此处可以将矢量 $\boldsymbol{R}_m$ 当作是与原子 j 的一个最近邻相当的位置，最后我們可以写出

$$E(\boldsymbol{k})=E_0-\alpha-\gamma\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_j-\boldsymbol{R}_m)} \quad (10\text{-}71)$$

此处求和只包括 j 原子的所有最近邻．注意因为 $V'(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)$ 为負，故 α 和 γ 为正．我們观察到，一个电子在晶体里的能量与一个

电子在自由原子里的能量相差一个常数因子 α 并加上与波矢量 $\boldsymbol{k}$ 有关的一项。正是后面的一项将原子的分立能級轉換成固体的能带。为了更清楚的看到这一点，在下一节里我們将把这个結果应用到立方晶体的情形。

另外一种重要的近似方法，卽是所謂的准自由电子近似。在这种情形中我們假定，相对于常勢能而言，周期勢能的傅里叶系数都是很小的。所以可以預期，这种近似适用于单价金属中的传导电子。用这种近似对一維晶格所得到的能量对波矢量的曲綫，与图 10-4 中对克龙尼希-潘納模型所給的曲綫极为近似。

关于准自由电子近似，以及其他近似方法的討論，讀者可以参考文献。

10-9. 对一种簡单立方晶格的应用

为了对在前节所得的結果的推論有所認識，首先我們将把表达式(10-71)应用到一种簡单的立方晶格。在这种晶格里，一个給定原子具有六个最近邻原子，它們所处的位置为

$$\boldsymbol{R}_l - \boldsymbol{R}_m = (\pm a,\ 0,\ 0);\ (0,\ \pm a,\ 0);\ (0,\ 0,\ \pm a)$$

算出(10-71)中的求和，便得到晶格中一个 s 电子的能量

$$E(\boldsymbol{k}) = E_0 - \alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (10\text{-}72)$$

据此我們可以得出一些重要的結論。首先我們观察到，$E(\boldsymbol{k})$ 中与波矢量 $\boldsymbol{k}$ 有关的部分是 $\boldsymbol{k}$ 的周期函数。为了能唯一地决定 $\boldsymbol{k}$，我們使 $\boldsymbol{k}$ 的分量限于范围 $-\pi/a \leqslant k_x \leqslant \pi/a$ 等等。因为一个边长为 a 的簡单立方晶格，其倒晶格仍旧是一个边长为 $b = 1/a$ 的簡单立方晶格，这个結論与一般公式(10-56)是吻合的；也可参看(10-27)。显然在这种情形中的第一布里渊区是 $\boldsymbol{k}$ 空間中边长为 $2\pi/a$ 的立方体，而 $\boldsymbol{k}$ 空間的原点則在立方体的中心。而且，由于余弦項的値是在 ± 1 之間变动，所以这些能級是在一个总寬度为 12γ 的能带以內。能带的底由下式給定，

$$E_{底} = E_0 - \alpha - 6\gamma$$

其顶端则由

$$E_{顶} = E_0 - \alpha + 6\gamma$$

所給定．从 γ 的定义(10-70)可以断定，当相邻原子的波函数迭交增加时，能带宽度也随之而增加．所以自由原子的內层电子能級将在固体中引起窄能带；愈到外层时，固体中与之相应的能带宽度就会随着增加．这个結論与在10-3节中从克龙尼希-潘納模型所推出的結論(c)是吻合的．作为范例，我們在图10-9中根据斯累特的結果表明了鈉能带的形成[12]．

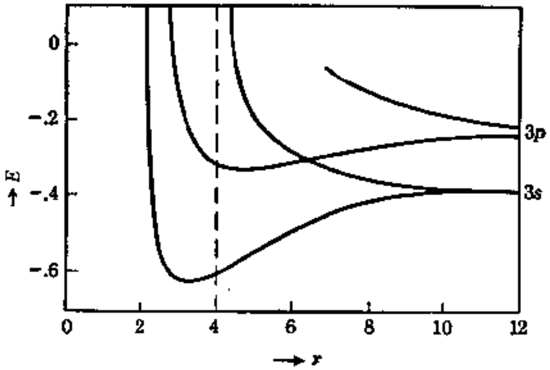


图10-9．鈉中 3s 和 3p 带的形成．能量 E（以里德伯为单位)与最近邻之间的距离的一半（以原子单位为单位）的函数关系．虛线相当于实际的金属．[取自 Slater，参考12]

在这种情形里能带底部相当于

$$\cos k_x a = \cos k_y a = \cos k_z a = 1$$

即是相当于 $\boldsymbol{k} = 0$．只要 $\boldsymbol{k}$ 很小，就可以将余弦項展开．若只保留这种展开里的一級近似，从(10-72)便得

$$E \simeq E_0 - \alpha - 6\gamma + \gamma a^2 k^2,\ 对于小值\ k\ 成立． \qquad (10\text{-}73)$$

此处 $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$．我們注意到，相对于能带的底部，电子

12) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **45**, 794 (1934); **49**, 537 (1936).

的能量正比于 k^2，有如自由电子的情形，等能面为球面．所以在这种范围内，可以将这些电子看作是有效质量为 m^* 的自由电子，m^* 由下式所决定，

$$\hbar^2k^2/2m^* = \gamma a^2k^2 \text{ 或 } m^* = \hbar^2/2\gamma a^2 \qquad (10\text{-}74)$$

当能带宽度减小（γ 减小）时，电子在能带底附近的有效质量将会增加．这与紧束缚电子不容易从一个原子移动到另一个原子的定性概念是吻合的．它們具有較大的有效質量，一个电場将使之产生相对很小的加速度．

能带的頂端相应于 $\cos k_xa = \cos k_ya = \cos k_za = -1$，即是与 $k_x, k_y, k_z = \pm\pi/a$ 相应．所以簡約区的角点相应于能带頂的态．在角点附近，我們又可以将余弦展开；例如，若围繞点 $k_x = k_y = k_z = \pi/a$ 展开，我們可以写出 $\cos k_xa = \cos(\pi - k'_xa)$，在此，新的分量 $k'_x = \pi/a - k_x$ 是从角点量起的．当 k'_x 的値小时我們便得到 $\cos(\pi - k'_xa) = -\cos k'_xa = -1 + (k'_xa)^2/2$．所以在能带的頂端附近，(10-72)变成

$$E \simeq E_0 - \alpha + 6\gamma - \gamma a^2k'^2 \text{（在接近頂端处）} \qquad (10\text{-}75)$$

于是，相对于能带頂端，电子的能量比例于 k'^2，此处新的波矢量 k'

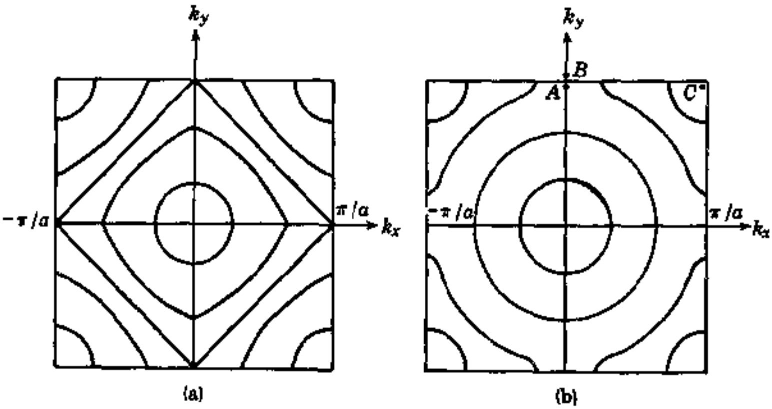


图 10-10． 在二维方形晶格中常能量曲线的示意图．
(a) 紧束缚电子近似；(b) 准自由电子近似．

是从布里渊区的角点量起的．所以在此范围內等能面又是些球面，不过其中心是在角点．作为范例，我們在图 10-10a 里对一个二維正方晶格，根据紧束縛电子近似作出了 $\boldsymbol{k}$ 空間中等能面的示意图．与紧束縛近似比較，在准自由电子近似中，相对于能带底的能量与 k^2 成比例的关系将扩展到比較大得多的波矢量的范围中．不过，在这里，靠近能带頂端的等能面，仍旧是以簡約区角点为中心的球面．在图 10-10b 里也示范画出了这种情形以資比較．

当作习題，讀者可用类似的方法討論紧束縛电子近似对体心立方及面心立方晶格的应用．

10-10. 布里淵区；态密度；能带的迭交

为了理解固体的电学性質，对下列几个課題需要作些討論：1. 布里渊区的結构，2. 在 $\boldsymbol{k}$ 空間的等能面的形状，3. 态密度与能量的函数关系，4. 能带迭交的可能性．有些課題在前面已經作过一定程度的討論；在这一节里我們将就这些課題作較为进一步的考虑．这些討論主要是对簡单立方晶格而作的．

布里渊区的結构．在前一节里，我們已得出結論，一种簡单立方晶格的第一布里渊区是一个边长为 $2\pi/a$ 的立方体，此处 a 为晶格常数．虽然对許多目的而言，只要有第一布里渊区或簡約布里渊区就够了，但有时候也需要引入高級区．根据 10-7 节里关于倒晶格的一般討論，可以得到布里渊区的結构．我們考虑一組矢量 $2\pi(n_1\boldsymbol{b}_1+n_2\boldsymbol{b}_2+n_3\boldsymbol{b}_3)$，此处 n_1, n_2, n_3 为整数，$\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3$ 为倒晶格的初基平移矢量．如此定义的这些矢量端点形成一个晶格，可以認为是一个放大了的倒晶格，放大倍数为 2π．我們在这个晶格里选取某一个格点作为 $\boldsymbol{k}$ 空間的原点，画出 $\boldsymbol{k}$ 矢量．現在若我們从原点到所有的格点作出矢量，然后作一些平面来垂直等分这些矢量．这些平面所包围的最小体积便是第一布里渊区．根据 (10-56) 所定义的第一布里渊区可以看出，这里的定义与前面的討論是吻合的．为了說明得到高級区的步驟，我們考虑图 10-11 中

正方晶格的情况,"放大"了的倒晶格的格点仍旧形成一个正方晶格,格点之間的間距为 $2\pi/a$. 在这种情形中,第一布里渊区为具有边长 $2\pi/a$ 的正方形. 晶格矢量的等分綫所包围的最小面积与次最小面积之間的面积定义为第二布里渊区. 用类似方法可以得出級次更高的布里渊区. 区的边界由下列方程决定:

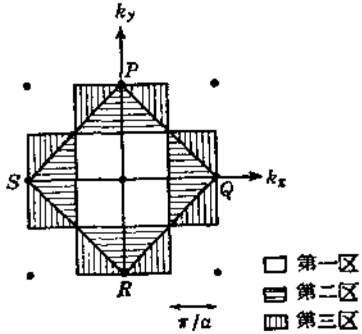


图 10-11. 在边长为 a 的正方晶格中的头三个布里渊区.

$$n_xk_x + n_yk_y = \pi(n_x^2 + n_y^2)/a \qquad (10\text{-}76)$$

此处 n_x, n_y, 为整数. 四条綫 $n_x = \pm 1$, $n_y = 0$ 及 $n_x = 0$, $n_y = \pm 1$ 所包围的部分为第一布里渊区. 在图 10-11 中的正方块 $PQRS$ 由与四組整数 n_x, $n_y = \pm 1, \pm 1$ 相当的四条綫决定. 在 $PQRS$ 和第一区之間的面积形成第二布里渊区. 注意,各区的面积是相等的.

可以相当容易地将这个步驟推广到簡单立方晶格. 此时类似于(10-76)的区边界由下列方程的解給定,

$$n_xk_x + n_yk_y + n_zk_z = \pi(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)/a \qquad (10\text{-}77)$$

或者将此式用矢量符号写出,

$$\boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{k} = \pi n^2/a \qquad (10\text{-}78)$$

正象在一維情形里一样,在边界上能量将产生不連續(参看图 10-4). 值得指出的是,滿足(10-78)的波矢量值就是使电子作布喇格反射的那些波矢量值[13]. 可以留作一个习題让讀者証明情况的确是这样. 一个滿足布喇格条件的电子不可能穿过晶格,因为它将被晶格所反射. 所以这种电子不能与通过晶体的行波相当,

13) 参看,例如,N. F. Mott and H. Jones, *op, cit*, p. 64.

而是与一种駐波相当．在布里渊区边界上出現的能量不連續或者能量間隙，表示在此能量范围内电子不可能穿过晶体．下面的事实可以清楚地說明这一点：若从外面将这种电子射到晶体上，它們将全部被反射回来而不能穿过晶体．关于在不同晶体結构中的布里渊区結构，讀者可以参考文献[14]．

态密度与能量的函数关系．与 $\boldsymbol{k}$ 空間的体积元 $d\Omega_k$ 相当的每单位体积内的电子态数，按照(10-60)等于 $(2/8\pi^3)d\Omega_k$．每单位能量范围内的态密度則由一般公式(10-61)决定．让我們就一种簡单立方晶格，考虑这个表达式的結果．为了使問題簡化，我們假定，等能面为围繞第一布里渊区中心的球面或球面的一部分．在准自由电子近似里情况与这种假設接近(参看图 10-10b)，然而即令在准自由电子近似中，在区的角点附近这种假設也是不适用的．根据这个假設我們便得到如自由电子一样的能量 $E(\boldsymbol{k})=\hbar^2k^2/2m^*$．因为与絕对值在 k 与 $k+dk$ 之間的波矢量相当的态密度由 $(2/8\pi^3)4\pi k^2dk$ 所給定，我們得到与能量范围 dE 相当的态密度 $Z(E)dE$ 为

$$Z(E)dE=CE^{1/2}dE,\ \text{其中}\ C=4\pi(2m^*/h^2)^{3/2} \tag{10-79}$$

所以 $Z(E)$ 随 $E^{1/2}$ 而增加；同时注意到，当有效質量增加时 $Z(E)$ 也增加．所以 $Z(E)$ 在窄能带里比在寬能带里增加得更为急剧．在我們所考虑的这个例子里，公式(10-79)的有效范围一直到波矢量的值等于 $k=\pi/a$ 处，因为在这个 k 值处球形的等能面刚好与布里渊区的边界相接触．对于較大的 k 值和 E 值，只是在立方体的角区才可能容納电子态，同时(10-79)也不再适用了．事实上，当 $k=(\pi/a)\sqrt{3}$ 时态密度即变为零．于是我們得到一条如图 10-12 所示的 $Z(E)$ 曲綫的示意图；能量 E_1 与 $k=\pi/a$ 相当．

事实上，只是在能带的底部附近，$E(\boldsymbol{k})$ 面才是围繞 $\boldsymbol{k}=0$ 点的球形面，可以从图 10-10 里看出此点．所以一般說来，态密度与

---

14) 参看，例如，N. F. Mott and H. Jones, *op. cit.*, Chap. 5.

能量的函数关系将具有如图 10-13 所画出的形式. 在能带的底部附近(10-79)是适用的(OA);在接近区边界处 E 随 $\boldsymbol{k}$ 的改变不大(比較图 10-4), 所以对于 (10-79), 态密度增加并产生一个高峯(AB);接着的降落 (BC), 是由于只是在区的角部才可能容納电子态这一事实所引起的結果. 在能带的顶部附近, $Z(E)$ 按 $(E_{顶}-E)^{1/2}$ 而趋近于零,与方程(10-75)所表达的行为是吻合的.

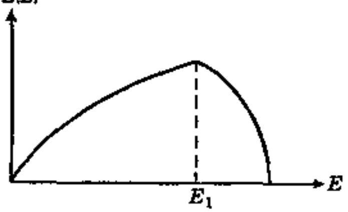


图 10-12. 在简单立方晶格中,假定为球形能量面时,态密度对能量的示意图;能量 $E_1 = \pi^2\hbar^2/2m^*a^2$.

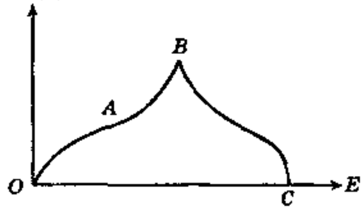


图 10-13. 在一个能带中,态密度与能量的函数关系的示意图.

能带的迭交. 在一維模型里, 金属与絕緣体存在着一种毫不含混的差别: 若一种綫性晶格为金属, 就必須具有一个沒有填滿的能带. 不过,若这种簡单的图画对于三維晶格也适用,則所有的二价金属就会必須是絕緣体, 在 10-11 节里对此还要作进一步的解释. 元素如 Be, Ca, Ba, 等等为金属是由于能带迭交的結果,这是在一維模型里沒有的现象.可以参照图 10-10b 特别是通过考虑与点 A, B, C 相当的能量来解释这一点.(A 和 C 在第一区以内, B 則在第二区.) 分别用 E_A, E_B 及 E_C 来代表这些能量. 跨过布里渊区从 A 到 B 时, 能量突然改变了一个 $\Delta E = E_B - E_A$. 关于 E_B 同 E_C 现在存在着两种可能,即是

$$E_B > E_C \text{ 或 } E_B < E_C$$

在前一种情况中,在第一布里渊区以內,所有的能量比第二区的任何能量都要低. 当能量突变 ΔE 大时这种情况是很可能的. 然而在第二种情况中,在第二区里的最低能态(E_B)是在第一区能带的

顶部(E_C)以下．于是两个能带将有某种程度的迭交，当 ΔE 相对地小时，便可能发生这种情况．若将可能态都填满电子，然后考虑这种迭交的影响，对我們是有启发的．假定所用电子数为晶体中晶胞数的两倍；沒有迭交时，則这个数将刚好填满一个能带．在二維情况中有迭交时，电子的分布将如图 10-14 所示．第一区有一部分空着，而第二区有一部分被占据了，因为在第二区中有一部分允許能級处于第一区的顶部以下．显然，在这种情况下传导变成可能了，固体的行为将象一种金属，尽管是一种“不良”的金属．在图 10-15 里我們示意地画出了有迭交出现时的态密度．

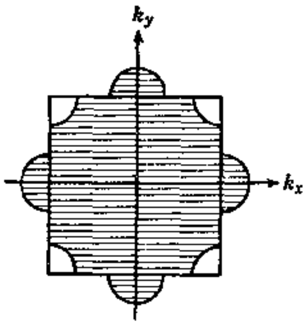


图 10-14．当第一区和第二区的能带产生部分迭交时的电子分布(阴影部分)；若每个原子具有两个电子，則第一区中的空穴数便等于第二区中的电子数．

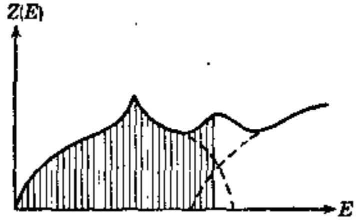


图 10-15．在两个带迭交的情况中态密度对能量的示意图．若每个原子贡献两个电子，阴影部分則相当于被电子占据了的态．

10-11．金属的布里渊区結构

在这本书的范围以內不可能对金属的布里渊区結构作詳細的叙述；所以我們只限于作一些一般的評論[15]．首先，对于不太复杂的結构，如 f.c.c., b.c.c. 及六角形晶格，总可能以某种方式选择晶胞，使得每个晶胞含有一个原子．例如，在 f.c.c. 晶格里，就可以

15) 关于一篇综论，参看 F. V. Raynor, *Repts. Progr. Phys.*, **15**, 173 (1952).

选用那些連結某一个角原子和三个面心原子的矢量作为平移矢量(参看图 1-4a). 在这种情况下, 一个能带便可以容納两倍于晶格原子数的电子. 于是可以断定,原子中填满了的电子壳层,将在固态中形成完全填满了的带(至少在 $T = 0$ 时是这样). 所以不难理解, 单价元素如碱金属 Cu, Ag, Au 为金属性的,因为它們包含着半满的能带. 在二价金属如 Ca, Ba, Sr, 等等里,显然在与价电子相联系的能带之間有着迭交.

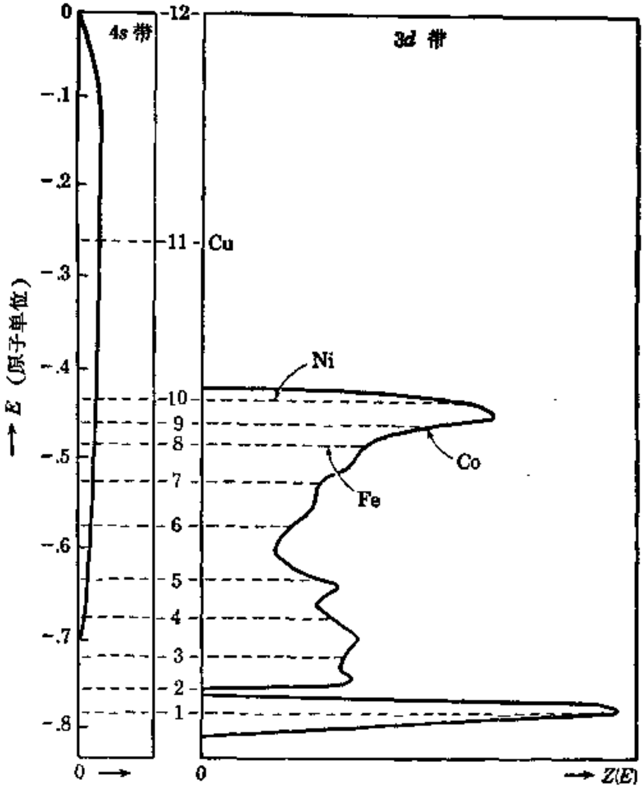


图 10-16. 铜中 4s 和 3d 带的量子态密度;假定过渡元素的 Z(E) 曲线与 Cu 的相同, 虚线标明填满了的最高能级. [取自 H. M. Krutter, *Phys. Rev.* **48**, 664 (1935);同时参看 J. C. Slater *J. Appl. Phys.*, **8**, 385 (1937)]

过渡元素的布里渊区結构是相当值得注意的．例如，鉄族元素在原子状态具有一种不滿的 $3d$ 壳层．当原子靠近而形成固体时，$3d$ 壳层的能級将形成相当窄狭的能带；$4s$ 能級却形成寬广得多的能带，如图 10–16 所示[16]．所以，在这些金属里，$4s$ 和 $3d$ 能带都部分地填滿了电子；在銅里 $3d$ 带是完全填滿了的（晶体中每有一个原子則 $3d$ 带可以容納十个电子，因为 $3d$ 带事实上包含五个完全重合的能带；$4s$ 带最多只能容納两个电子）．在第十九章里将討論这类結构在磁学性质中的重要性．过渡金属的电子比热异乎寻常的大．这是由于 $3d$ 电子的有效質量很大所引起的結果（带寬很窄）．由于同样的理由，$3d$ 电子显示很高的順磁磁化率，而传导电流的效率很低．过渡金属的导电率主要决定于 $4s$ 电子．

10–12. 态密度及軟 X 射綫发射譜

可以在此提到的是，从軟 X 射綫发射譜的研究，可以获得关于态密度及能带寬度的知識．例如，若利用快速电子轰击，使固体內相当分明的 K 或 L 能級电离后，电子将从較高的能带跃迁到空出来了的能級，并发射出 X 射綫．显然从图 10–17 可以看出，从发射譜可以获得关于电子在較高能带里的能量分布[17]．于是有可能测定上能带的寬度，至少当它們为电子占据时的寬度．例如，我們測出传导电子所包

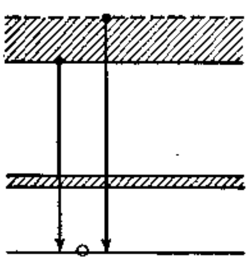


图 10–17． 说明使一种金属的 K 和 L 能级电离后发射 X 射线的步驟．对于所标明的跃迁而言，发射能譜的寬度等于导带中被占据范围的寬度．

16) N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **47**, 571 (1935); **49**, 258 (1937); **62** 416 (1949).

17) 关于一篇综论，参看，例如，H. W. B. Skinner, *Repts. Prog. Phys.*, **5**, 257 (1939); *Trans. Roy. Soc. (London)*, **A 239**, 95 (1940). 关于这个領域中的最近工作，参看，E. M. Gyorgy and G. G. Harvey, *Phys. Rev.*, **87**, 861 (1952); **93**, 365, (1954).

括的能量范围：在 Al 里为 ～12 电子伏，在 Li 里为 ～ 4.2 电子伏，在 Na 里为 ～3.0 电子伏．自然也可以用这种方法测定絕緣体中上滿带的寬度．发射譜的确切形状也与跃迁几率有关．

10-13. 維格訥-賽茨近似与金屬的結合能

鉴于維格訥-賽茨近似是一个重要的方法，我們將在此簡单地介紹一下这个方法．这个方法所根据的物理模型[18]是这样的：設想从金属中的某个原子核到它的最近邻及次最近邻之間作一些連接綫．一組垂直平分这些直綫的平面，于是定义出一个所謂的原子多面体．图 10-18 就体心立方晶格給出了一个例子．显然，这种多面体将填滿晶体所占有的整个空間．我們将只討論单价的金属的情况，每个多面体将包含一个带单位电荷的正离子；这种近似的目的之一是，获得价电子在这些离子的場里的行为的知識．在多面体的中心附近，势能将是球形对称的；在多面体边界附近的势能将是很小的．在維格訥-賽茨近似里，我們假定在整个多面体里势能是球形对称的；同时，也假定这个电場就是一个单位电荷正离子处于多面体中心所产生的电場．

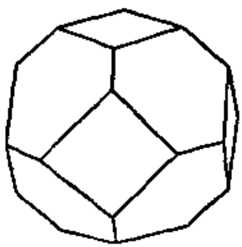


图 10-18．体心立方晶格中的原子多面体．

現在考虑一个电子在 $\boldsymbol{k}=0$ 态的波函数．因为波函数必須是布洛赫函数，可以断定 $\psi=u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$，即是，波函数本身必須与晶格同周期．于是我們可以要求在多面体的边界上 $\partial\psi/\partial n=0$，此处 $\partial/\partial n$ 表示按垂直于多面体表面的方向微分．为簡单計，維格訥和賽茨用半徑为 r_0 的球来作多面体的近似，使得球的体积 $(4\pi/3)r_0^3$ 等于多面体的体积，然后利用边界条件

18) E. Wigner and F. Seitz, *Phys. Rev.*, **43**, 804 (1933); **46**, 509 (1934). 同时参看 J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **45**, 794 (1934).

$$(\partial\psi/\partial r)_{r=r_0}=0 \qquad (10\text{-}80)$$

計算 $\psi(r)$ 的間題便簡化为，以(10-80)为边界条件，对如下的球形对称的薛定諤方程求解的問題：

$$\frac{1}{r}\cdot\frac{d^2}{dr^2}(r\psi)+\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(r)]\psi=0 \qquad (10\text{-}81)$$

注意，因为 $V(r)$ 表示一个电子在一个自由离子的場里的势能，利用边界条件：当 $r\to\infty$ 时 $\psi\to 0$，(10-81) 的解将与在一个自由原子里的价电子的解全同．作为这种計算結果的一个例子，在图 10-19 里对鈉里的传导电子 (3s) 复繪出它在最低态的波函数的一部分．重要的是注意到，在二到四个氫半径之間波函数是非常平坦的．这就是說 $\boldsymbol{k}=0$ 的波函数在約为百分之九十的原子体积里是平坦的；与平坦范围相当的总电荷分布近似等于 e．现在，若 $\boldsymbol{k}=0$ 的布洛赫函数在空間某一部分为常数时，那么我们可以说布洛赫函数中的周期部分 U_k 是常数，卽是，在那个范围內电子就象是一个自由电子．所以在鈉及其他碱金属里的价电子非常象自由电子．对于銅和銀，也許还有金，波函数的平坦部分所占的范围相对地小，在这些情况中自由电子的模型几乎不能适用[19]．与此相联

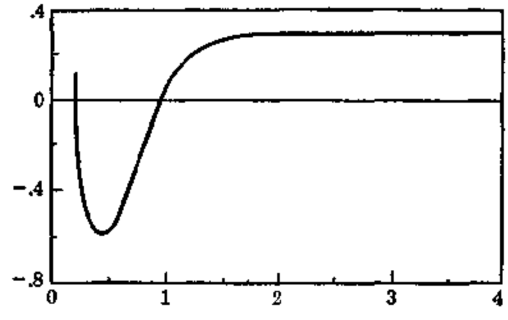


图 10-19． 钠中 $\boldsymbol{k}=0$ 传导电子的波函数的一部分，与距原子多面体中心的距离的函数关系 (r 以原子单位为单位)．

19) N. F. Mott and H. Jones, *Op Cit.*, p. 79; R. Fuchs, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A151**, 585 (1935); **153**, 622 (1936).

系値得指出的是，离子半径与金属半径之比在碱金属中比起在单价貴重金属中要小得多.

	Li	Na	K	Cu	Ag	Au
$r_{离子}/r_{金属}$	0.39	0.51	0.58	0.75	0.88	0.95

所以可以把 Cu, Ag, Au 描画为由价电子所束縛着的硬球（离子）系統. 另一方面，在碱金属中則在离子之間有着相当大的距离.

我們在图 10-20 里画出了鈉中的电子在 $\boldsymbol{k}=0$ 态的能量 E_0 与变数 r_0 的函数关系. E_0 的物理意义显然是：它表示导带底相对于真空能級的相应能量. 所以維格訥-賽茨近似使我們能够决定在图 9-1 中用 E_s 所代表的量.

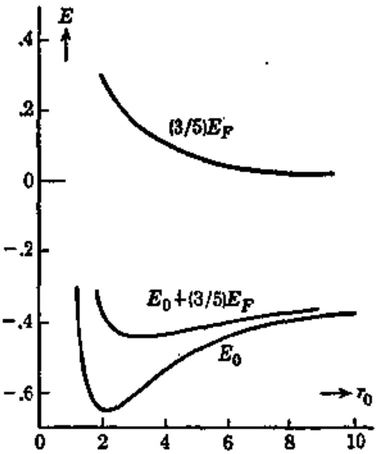


图 10-20. 鈉中 E_0, E_F 和 $E_0+\frac{3}{5}E_F$（均以里德伯为单位）对 r_0 所作的曲线.

一种"完全的"金属理論，应該允許我們能够算出結合能，晶格常数，弹性常数以及其他. 虽然这些問題必然是很复杂的，但在簡单金属中已經对解决这些問題有了很大的进展. 我們将在此根据維格訥-賽茨近似討論一种簡化了的金属結合能的理論. 一般說来，金属的总势能由一个給定的多面体內各电荷之間的相互作用，加上多面体与多面体之間的相互作用来确定. 現在假定价电子的分布剛好使每个多面体包含一个电子. 在此情况下各多面体为中性，同时，它們之間的相互作用，在一級近似程度上是可以忽略的. 作了这样的近似以后，一种晶体的总能量便等于电子的动能同电子在每一个正离子場里的势能的和. 所指的总势能由 E_0 給定，在图 10-20 里画出了 E_0 与 r_0 的函数关系. 若对价电子

假定一个自由电子的模型(上面已經証明过，对碱金属而言，这是一个很好的模型)，便可以在一級近似程度上得到电子的动能．在前章里已經証明过，这样一个系統的平均能量等于 $3/5E_F$．現在按照(9-9)，可以用电子密度來表示 E_F；利用事实 $1/n=(4\pi/3)r_0^3$，便可写出

$$E_{动能}=\frac{3}{5}E_F=\frac{9}{50}(\hbar^2/mr_0^2)(9\pi/4)^{2/3} \qquad (10\text{-}82)$$

在图 10-20 里对鈉作出了 $E_{动能}$ 与 r_0 的函数关系；同时也給出了 $E_{动能}(r_0)$ 与 $E_0(r_0)$ 曲綫之和．曲綫 $E_0+\frac{3}{5}E_F$ 的极小点位置可以决定晶格常数的計算值．以相隔无穷远的自由离子系統作参考，从这些結果可以得到結合能．若 E_I 表示一个自由原子的电离能，金属里每个原子的結合能(正量)便等于

$$E_{結合}=-\left(E_0+\frac{3}{5}E_F+E_I\right),\text{此处 } r_0=(r_0)_{最小} \quad (10\text{-}83)$$

此处 E_0 是唯一的負量；E_F 同 E_I 均为正，当它們增加时結合便会減弱．自然，上面这个模型是过于簡单了一些，需要作一些修正．例如，据估計价电子之間的庫伦能将給出一項 $0.6e^2/r_0$；同时，必須考虑到这样的事实：电子傾向于彼此远离，这种效应与所牽涉到的电子自旋的相对方向有关．而且，在离子之間有范德瓦耳斯力作用．虽然很明显这是一个非常复杂的問題，但仍值得指出理論与实驗所达到的吻合程度；下面列出了賽茨所作的比較[20]

	晶格常数(埃)		升华能(千卡/克分子)	
金属	计算值	观测值	计算值	观测值
Li	3.50	3.46	36.2	39
Na	4.51	4.25	24.5	26
K	5.82	5.20	16.5	23

在这些数值里，利用了总能量对 r_0 曲綫的极小值來定出理論上的

20) F. Seitz, *op. cit.*, p. 365.

晶格常数，而結合能就是用这个特定的 r_0 值計算出来的．計算的压縮系数与实驗也得到了合理的吻合．对于 Na 而言，观測值与計算值分别为 12.3×10^{-12} 及 12.0×10^{-12} 厘米^2/达因[21]．

人們也曾企图利用金屬的电子結构来解釋晶体結构；一般說来，在不同晶体結构中所得的能量相差太小，以致我們不能作出唯一的結論．不过，琼斯以能带理論为基础，已能够解釋某些合金与某种成分相联系的結构轉变[22]．

参　考　文　献

在下列文献中可以找到关于能带理论的初步讨论：

L. Brillouin, *Wave Propagation in Periodic Structures, Electric Filters and Crystal Lattices*, 2d ed., Dover, New York, 1953.

A. H. Cottrell, *Theoretical Structural Metallurgy*, Arnold, London, 1948.

W. Hume-Rothery, *Atomic Theory for Students in Metallurgy*, Institute of Metals, London, 1947.

W. Hume-Rothery, *Electrons, Atoms, Metals and Alloys*, Cornwall Press, London, 1948.

在下面的文献中有较深的讨论：

H. Fröhlich, *Elektronen Theorie der Metalle*, Springer, Berlin, 1936.

N. F. Mott and H. Jones, *Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford, New York, 1936.

N. F. Mott, "Recent Advances in the Electron Theory of Metals," *Progr. Met. Phys.*, **3**, 76 (1952).

G. V. Raynor, "The Band Structure of Metals," *Repts. Progr. Phys.*, **15**, 173 (1952).

J. R. Reitz, "Methods of the One-Electron Theory of Solids," in F. Seitz and D. Turnbull (eds.), *Solid State Physics*, Academic Press, New York, 1955, Vol. 1.

F. Seitz, *The Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940.

J. C. Slater, "Electronic Structure of Metals," *Revs. Mod. Phys.*, **6**, 209 (1934).

A. Sommerfield and H. Bethe, in *Handbuch der Physik*, 1933, Vol. 24/2, pp. 333—622.

---

21) J. Bardeen, *J. Chem. Phys.*, **6**, 367, 372 (1938).

22) H. Jones, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A 144**, 225 (1934); *Proc. Phys. Soc.* (*London*), **49**, 243 (1937); *Physica*, **15**, 13 (1949); *Phil. Mag.*, **41**, 663 (1950).

A. H. Wilson, *Theory of Metals*, 2d ed., Cambridge, London, 1953. "International Conference on the Physics of Metals, 1948," Special issue of *Physica*, 1949.

习 题

10-1．令 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ 和 $\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3$ 分别表示正晶格和倒晶格中的初基平移矢量．在正晶格中考虑一组具有密勒指数 n_1, n_2, n_3 的平面．証明倒晶格矢量 $\boldsymbol{n} = n_1\boldsymbol{b}_1 + n_2\boldsymbol{b}_2 + n_3\boldsymbol{b}_3$ 与这些平面垂直。同时証明相継平面之间的距离等于 $1/|\boldsymbol{n}|$．

10-2．考虑一个 f.c.c. 晶格，其立方边长为 a．証明其倒晶格是一个边长为 $2/a$ 的 b.c.c. 晶格。同时証明一个 b.c.c. 的倒晶格为一个 f.c.c.．

10-3．証明正晶格和倒晶格中的晶胞体积互为倒数．

10-4．若一束单色X射线为一晶体所反射，即是，这束射线满足布喇格条件．若 $\boldsymbol{s}_0$ 和 $\boldsymbol{s}$ 为沿入射束和反射束方向上的单位矢量．証明布喇格条件等于如下的要求：$(\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_0)/\lambda$ 必定与倒晶格中的一个矢量相当；λ 为X射线的波长．

10-5．在 10-10 节中我们得出结论说，若在立方晶体中 $\boldsymbol{k}$ 满足条件 $\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{k} = \pi n^2/a$（参看表达式10-78），則可根据能带理论推证在 $E(\boldsymbol{k})$ 面中将出现突变．証明对于一组具有密勒指数 n_1, n_2, n_3 的平面，这个条件等价于电子的布喇格反射条件．

10-6．証明在紧束缚电子近似中，b.c.c. 和 f.c.c. 晶格的能量 $E(\boldsymbol{k})$ 分别由下式给定：

$$E(\boldsymbol{k}) = E_0 - \alpha - 8\gamma \cos k_x a \cos k_y a \cos k_z a \qquad \text{(b.c.c.)}$$

$$E(\boldsymbol{k}) = E_0 - \alpha - 4\gamma[\cos k_x a \cos k_y a + \cos k_x a \cos k_z a + \cos k_y a \cos k_z a] \qquad \text{(f.c.c.)}$$

此处 $2a$ 为立方边长．同时証明对于较小的 $|\boldsymbol{k}|$ 值，能量比例于 $|\boldsymbol{k}^2|$．讨论等能面在 $\boldsymbol{k}$ 空间的形状．

10-7．假定每个原子所贡献的电子数与其化学价相等，根据金属自由电子理论，对 Li, Na 和 Al 计算电子在导带中所占能量范围的宽度．若以 10-12 节中所列举的带宽为参考，我们应该假设什么样的平均有效质量才能得到吻合？

10-8．就一维晶格讨论准自由电子近似．

第十一章　金属的传导率

本章将对金属的电导率及热导率作一初步的討論；在 11-9 节里对絕緣体的热导率也将作簡单的叙述．虽然作为最后一节包括了霍耳效应的一种簡化了的推导，但在所允許的篇幅以內，不可能討論超导，温差电，磁場电效应及热磁效应．

11-1. 金属电导率的一些特性

任何有关金属的导电理論，都必須解释一些关鍵性的实驗事实．除开在特殊及极端的情况下有所偏离以外，金属电导率具有如下的一般特性．

1. 按照欧姆定律，在定态中的电流密度与电場強度成比例．

2. 在室温时金属电阻率为 10^{-5} 欧姆厘米的数量級（1 欧姆厘米 $\approx 1.1 \times 10^{-12}$ cgs 单位）．

3. 在德拜温度以上金属电阻率随温度而綫性地上升．

4. 在低温，但是約在 20°K 以上时，許多金属的电阻率比例于 T^5；在液体氦温度，在一些金属的电阻率对温度的曲綫上显示出一个极小值．

5. 对大多数金属而言电阻率随压力增加而减小．

6. 按照馬錫森規律，一种包含少量杂質的金属的电阻率 ρ 可以写作

$$\rho = \rho_0 + \rho(T) \tag{11-1}$$

ρ_0 为一常数，随杂質含量增加而增加，$\rho(T)$ 为电阻率中与温度有关的部分．

7. 显示有序-无序轉变的合金，其电阻率显示明显的与有序相相联系的极小值（图 11-5）．

8. 在德拜温度以上热导率与电导率之比与 T 成正比，在所有

金属中这个比例常数几乎是一样的(維德曼-弗兰兹定律).

9. 在一些金属中出現超导現象，即是在絕对零度以上的某个温度处电阻率变为零[1].

11-2. 一个导致定态的簡单模型，漂移速度和弛豫时間

为了对传导理論中的主要問題有所体会，考虑一个簡单的模型（它指出較詳細理論所具有的許多特性)，对我們是有帮助的．从宏观的观点看来,金属电导率的定义由下式給定

$$I_x = \sigma E_x \tag{11-2}$$

此处 I_x 是在 x 方向的外加电場 E_x 所产生的电流密度．在各向异性固体的情况中,电导率与方向有关,σ 变成一个张量(参看 1-12 节); 我們将假定固体为各向同性的．从原子观点看来，可以認为电流是由于电子的流动所引起的,即是,

$$I_x = -ne\langle v_x\rangle \tag{11-3}$$

此处 n 为单位体积內的电子数,$-e$ 为电子的电荷,$\langle v_x\rangle$为电子沿 x 方向的平均速度(对单位体积內的电子平均)．无外場时，速度分布为各向同性的,故$\langle v_x\rangle$等于零．現在,一个自由电子在外場 E_x 的影响下将得到一个加速度 $a_x = -eE_x/m$,故其速度将連續地随时間而增加．显然,仅仅只有外場的影响,就不可能得到如欧姆定律所要求的定态;所以我們必須假定有某种"摩擦"过程存在．这种过程以及外場的影响便将产生一个平均速度$\langle v_x\rangle$，根据(11-2)和(11-3)这个速度应与 E_x 成比例．因为电子本身之間的碰撞不可能产生所要求的結果（电子本身之間的碰撞不可能使沿外場方向的动量全等于零),显然必須从传导电子与原子晶格之間可能具有的相互作用里去导找这种"摩擦"过程的起因.

可以用最簡单的唯象方法，来描写电子与晶格的相互作用如

1) 不拟在此讨论这个课题;关于一个初步的综合性报导及文献参考，参看 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 1953, Chap. 20.

下: 若在短的时間間隔 dt 内电子与晶格碰撞的几率为dt/τ. 为簡单計, 暫时假定 τ 为一常数, 与电子的能量及其运动的方向无关. 更进一步,让我們假定电子在与晶格碰撞时,电子损失掉从外場所获得的全部能量,而且在碰撞后电子的速度是无規的(与碰撞前的运动方向无关). 换句話說,假定碰撞具有这样一种性質,使得在紧接碰撞以后, 电子就失去了对碰撞前的記忆. 利用上述模型可作推导如下: 在 x 方向单独由外場所引起的平均速度的改变率为

$$(\partial\langle v_x\rangle/\partial t)_{\text{場}} = -eE_x/m \tag{11-4}$$

同时,单独由电子与晶格碰撞所引起的 $\langle v_x\rangle$ 的改变率为

$$(\partial\langle v_x\rangle/\partial t)_{\text{碰撞}} = -\langle v_x\rangle/\tau \tag{11-5}$$

因为 $1/\tau$ 为每秒間产生一次碰撞的几率, 并且碰撞后的速度是无規的. 在定态时我們必須具有

$$d\langle v_x\rangle/dt = 0 = (\partial\langle v_x\rangle/\partial t)_{\text{場}} + (\partial\langle v_x\rangle\partial t)_{\text{碰撞}} \tag{11-6}$$

从上面三个方程便可断定, 沿外場方向的平均漂移速度由下式給定:

$$\langle v_x\rangle = (-e\tau/m)E_x \tag{11-7}$$

根据(11-3)及(11-7)于是得出結論,电导率由下式給出:

$$\sigma = ne^2\tau/m \tag{11-8}$$

假定在电場 E_x 的作用下, 电子具有某种平均漂移速度, 并在 $t=0$ 瞬时,陡然将外場取消. 由于与晶格碰撞的結果,平均的漂移速度将慢慢地趋近于零; 因为单独由碰撞所引起的 $\langle v_x\rangle$ 的改变率由(11-5)决定,故$\langle v_x\rangle$的衰減将按照下列的表达式进行,

$$\langle v_x(t)\rangle = \langle v_x(0)\rangle e^{-t/\tau} \tag{11-9}$$

此处 $\langle v_x(0)\rangle$ 为 $t=0$ 时的平均漂移速度. 由于(11-9)的指数形式,我們称这个量 τ 为弛豫时間.

在此我們已可指出,若要与室温的实験数据吻合 (参看 11-1 节中的第二点),当 $n\simeq 10^{22}$ 厘米$^{-3}$ 时,則表达式(11-8)要求 $\tau\simeq 10^{-14}$ 秒.

对于上面所假定的特殊形式的碰撞，τ 同时也表示碰撞之間的平均自由时間，其証明如下：令 $P(t)$ 表示电子在某一次碰撞后的 t 秒間，还沒有产生第二次碰撞的几率；$P(t+dt)$ 则代表在 $(t+dt)$ 秒后的同一个物理量，于是

$$P(t+dt)=P(t)+(dP/dt)\,dt$$

另一方面，我們也可以写出

$$P(t+dt)=P(t)P(dt)=P(t)(1-dt/\tau)$$

此处 $(1-dt/\tau)$ 表示一个电子在 dt 时間內不产生碰撞的几率。从最后两式得到

$$P(t)=e^{-t/\tau}$$

因为 $t=0$ 时 $P=1$，所以碰撞之間的自由时間是

$$\langle t\rangle=\int_0^\infty tP(t)\,dt=\tau \tag{11-10}$$

然而，应該着重指明的是，只是在碰撞后速度为无規的条件下，弛豫时間与碰撞之間的平均自由时間才全同。例如，若散射不是各向同性的，而 τ_c 为碰撞之間的平均自由时間，则可以很容易地証明弛豫时間为

$$\tau=\tau_c/(1-\langle\cos\beta\rangle) \tag{11-11}$$

此处 $\langle\cos\beta\rangle$ 为散射角余弦的平均值[2]。所以若差不多所有的碰撞所牽涉到的都是小角度时，則电子将具有相当強的"記忆"，要在相当多次的碰撞以后，即在 $\tau\gg\tau_c$ 的情况中，才能把这种記忆抹掉。

11-3. 玻耳兹曼輸运方程

显而易見的是，在有热流或电流流过的穩定态里，电子的以速度分量及空間坐标表示的分布函数，将与沒有流动时的热平衡分布不同。所以輸运現象的理論所研究的是在給定的外場下确定这种分布函数。在这一节中我們将看到，在确定分布函数时要求解

2) 参看，例如，W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*, Van Nostrand, New York, 1950, p. 255.

出一个积分微分方程，即是玻耳兹曼輸运方程[3]。

令 p_x, p_y, p_z 代表一个电子动量的分量；并令

$$f(p_x, p_y, p_z; xyz; t)dp_x dp_y dp_z\, dx\, dy\, dz \qquad (11\text{-}12)$$

表示在 t 时，在体积元 $dx\,dy\,dz$ 中，动量在 $dp_x\,dp_y\,dp_z$ 范围以内的电子数。定态便由下式定义

$$df/dt = 0 \qquad (11\text{-}13)$$

为了要获得关于 f 的知識，就必須考虑那些当它們单独作用时会使 f 随时間而改变的因素。首先，必須考虑由于电子的速度以及假定作用于电子的外力的分量 X, Y, Z 所引起的 f 的改变率。让我們考虑在 $t+\delta t$ 瞬間由(11-12)所定义的一羣粒子，若 δt 为一非常短的时間間隔，則在 $t+\delta t$ 时这羣电子的动量及空間坐标便在

$$\begin{gathered} p_x + X\delta t;\ p_y + Y\delta t;\ p_z + Z\delta t \\ x + p_x\delta t/m;\ y + p_y\delta t/m;\ z + p_z\delta t/m \end{gathered} \qquad (11\text{-}14)$$

点的附近。但是，按分布函数的定义(11-12)，在 $t+\delta t$ 时，其代表点在由(11-14)所定义的点附近的元 $dp_x\,dp_y\,dp_z\,dx\,dy\,dz$ 以內的电子数应等于

$$f(p_x + Xdt, \cdots; x + p_x\delta t/m \cdots; t + \delta t)\, dp_x\, dp_y\, dp_z\, dx\, dy\, dz \qquad (11\text{-}15)$$

因为(11-12)同(11-15)必須相等，将(11-15)展开，我們便得到如下結果，

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{場}} = -\frac{\partial f}{\partial p_x}X - \frac{\partial f}{\partial p_y}Y - \frac{\partial f}{\partial p_z}Z - \\ -\frac{\partial f}{\partial x}v_x - \frac{\partial f}{\partial y}v_y - \frac{\partial f}{\partial z}v_z \qquad (11\text{-}16)$$

此处 v_x, v_y, v_z 代表速度分量。在定态时，必定存在着别种过程刚好与由外場及梯度所引起的改变率(11-16)平衡。在前节中已經

3) L. Boltzmann, *Vorlesungen über Gastheorie*, Barth, Leipzig, 1923.

提到过,电子-晶格之間的相互作用提供了这样一种过程. 所以可以将条件(11-13)写作如下的形式

$$(\partial f/\partial t)_{场}+(\partial f/\partial t)_{碰撞}=0 \qquad (11\text{-}17)$$

此式中的第一项由(11-16)給定,第二项則表示电子-晶格的散射(比較11-6). 因为电場及磁場联合作用于一个电子的作用力由洛伦兹公式給定:

$$\boldsymbol{F}=-e\left(\boldsymbol{E}+\frac{1}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}\right)$$

此处 $\boldsymbol{v}$ 为速度矢量,将(11-17)及(11-16)合并起来,我們便可以写出一般的形式

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞}=-e\left(\boldsymbol{E}+\frac{1}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}\right)\cdot\mathrm{grad}_{\boldsymbol{p}}f+\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{grad}_{\boldsymbol{r}}f \quad (11\text{-}18)$$

这就是电子的玻耳兹曼輸运方程.

上式左边包含一个积分算符，所以这个方程变成一个积分微分方程;可以如下看出这一点: 由于与晶格碰撞的結果,在单位时間內电子的动量将从 $dp_x\,dp_y\,dp_z$ 范围改变到 $dp_x'\,dp_y'\,dp_z'$ 范围，可以用下式来表示单位体积內这样的电子数:

$$f(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r},t)dp_xdp_ydp_zP(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}',\boldsymbol{r})dp_x'dp_y'dp_z'$$

跃迁几率 $P(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}',r)$ 由电子-晶格相互作用的方式所决定. 同样,单位时間內从 $dp_x'\,dp_y'\,dp_z'$ 范围变到 $dp_x\,dp_y\,dp_z$ 范围的相应的电子数应該是

$$f(\boldsymbol{p}',\boldsymbol{r},t)\,dp_x'\,dp_y'\,dp_z'\,P(\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p},\boldsymbol{r})\,dp_x\,dp_y\,dp_z$$

将上面两个量的淨差对 $dp_x'dp_y'dp_z'$ 积分便定出 $(\partial f/\partial t)_{碰撞}$,即是,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞}=\iiint[f(\boldsymbol{p}',\boldsymbol{r},t)P(\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p},\boldsymbol{r})-$$

$$-f(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r},t)P(\boldsymbol{p},\boldsymbol{p}',\boldsymbol{r})]\,dp_x'dp_y'dp_z' \qquad (11\text{-}19)$$

显然,(11-18)的左边由包含有跃迁几率 P 的表达式(11-19)給定,所以在穩定的流动态中，分布函数将明显地与电子晶格相互作用的机制有关. 根据电子散射的原子理論可以証明,在某种条件下,

可以定义出一个弛豫时間使$(\partial f/\partial t)_{碰撞}$具有下列形式

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞} = -\frac{f(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}) - f_0}{\tau(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r})} \tag{11-20}$$

(比較 11-5). 此处 f_0 表示无外場时的热平衡分布函数. 弛豫时間 $\tau(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r})$ 的物理意义与前节所引入的 τ 的物理意义类似: 当外場突然去掉时,$(f - f_0)$将按下列方式衰減为零,

$$(f - f_0)_t = (f - f_0)_{t=0}\, e^{-t/\tau} \tag{11-21}$$

在某个問題中若有一弛豫时間存在, 则将使处理方法得到很大的簡化,因为积分微分方程此时变成一个一般的方程. 在下节中,将討論一个这种类型的例子.

关于可以給出一个弛豫时間的定义而不自相矛盾的特殊情况,在此可提到下列的两种:

(i) 在可以認为电子是由弹性球所散射的那些过程中; 这种过程对于由杂质散射所引起的那一部分电阻率是很重要的.

(ii) 由电子与晶格振动之間的相互作用 (近似) 理論可以断定,当 $(\theta/T)^2 \ll 1$ 时可以定义一个弛豫时間,此处 θ 为德拜温度. 这使在高温时的电导率及热导率理論得到了簡化.

11-4. 索莫菲的电导理論

在 1900 年,德魯德根据如在 11-2 节中所采用的平均速度,发展了一种金属的导电理論. 洛伦兹利用玻耳兹曼輸运方程以及一种簡化了的电子与晶格原子碰撞的模型,在 1905 年重新研究了这个問題. 不过,采用經典統計导致了严重的困难,对于这些理論的評論可以参考文献[4]. 1928 年, 索莫菲沿着洛伦兹理論的途径重新計算了传导率, 但把經典統計換成了費米-狄喇克統計[5]. 索莫

4) 参看, 例如 A. H. Wilson, *The Theory of Metals*, 2d ed., Cambridge, London, 1953, pp. 8, 264.

5) A. Sommerfeld, *Z. Physik*, **47**, 1 (1928); 同时参看 A. Sommerfeld *and* H. Bethe 在 *Handbuch der Physik*, Vol. 24/2, 1934 中所写的文章, 或者 A. Sommerfeld and N. H. Frank, *Revs. Mod. Phys.*, **3**, 1 (1931).

非对电子与晶格相互作用的具体机制没有作进一步的研究，他只是假定了可以定义一个仅为电子能量函数的弛豫时間．作为玻耳兹曼方程的应用，下面将討論以自由电子近似为基础的索莫菲电导理論；热导率将于后面討論．

与动量空間的 $dp_x\,dp_y\,dp_z$ 元相联系，单位体积内的电子态数为 $(2/h^3)\,dp_x\,dp_y\,dp_z$（包括自旋）．若无外場，令热平衡时被占据的态数为

$$(2/h^3)F_0(p)\,dp_x\,dp_y\,dp_z$$

此处 F_0 为用总动量 p 表示的費米分布函数． 若沿 x 方向加一电場 E_x，假定沒有其它外場或梯度存在．在稳定电流态中，則在 $dp_x\,dp_y\,dp_z$ 范围内每单位体积的平均电子数可写作

$$(2/h^3)F(\mathbf{p})\,dp_x\,dp_y\,dp_z \tag{11-22}$$

于是我們立即可写出电流密度为，

$$I_x = -\frac{2e}{h^3}\iiint v_x(F - F_0)\,dp_x\,dp_y\,dp_z \tag{11-23}$$

此式是(11-3)的推广．因为 F_0 对 $\mathbf{p}$ 为球形对称的，故包含它的一项对电流不作任何貢献；不过应着重指出电流主要决定于对費米分布的偏离$(F - F_0)$，所以，只要能算出$(F - F_0)$，即可得到 I_x.

在我們所考虑的这种情形中，玻耳兹曼輸运方程(11-8)簡化成

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{碰撞}} = -eE_x(\partial F/\partial p_x) \tag{11-24}$$

現在我們假定存在一个弛豫时間 τ，使得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{碰撞}} = -(F - F_0)/\tau \tag{11-25}$$

（与 11-20 比較）．于是，根据上面两个方程便得

$$(F - F_0)/\tau = eE_x(\partial F/\partial p_x) \simeq eE_x\left(\frac{\partial F_0}{\partial p_x}\right) \tag{11-26}$$

上式中最后的近似只在电场小因而$(F - F_0)$相对地小时才适用（从物理观点看来，这个假設相当于假定 I 与 E 具有綫性关系）．利

用电子的能量为 $\epsilon=(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2m$，即可将（11-26）写作

$$(F-F_0)/\tau=ev_xE_x(\partial F_0/\partial\epsilon) \qquad (11\text{-}27)$$

把(11-27)代入(11-23)，即得电流密度，

$$I_x=-(2e^2/h^3)E_x\iiint v_x^2\tau(\partial F_0/\partial\epsilon)\,dp_x\,dp_y\,dp_z \quad (11\text{-}28)$$

我們将假定，τ 只是能量的函数并与运动方向无关（比較 11-20）。因为 $\partial F_0/\partial\epsilon$ 也只是 ϵ 的函数，于是若把 v_x^2 用 $v^2/3$ 代替，$dp_x\,dp_y\,dp_z$ 用 $4\pi p^2\,dp$ 代替，則可将（11-28）轉換成一个单积分。将积分号下的函数用 ϵ 来表示，即得

$$I_x=-\frac{16\pi e^2(2m)^{1/2}}{3h^3}E_x\int_0^\infty\epsilon^{3/2}\tau(\epsilon)\left(\frac{\partial F_0}{\partial\epsilon}\right)d\epsilon \quad (11\text{-}29)$$

现在，在 9-3 节中我們已看到过，只是当能量是在费米能級 ϵ_F 附近的几个 kT 范围以内时，$\partial F_0/\partial\epsilon$ 才具有可观的值．于是在相当好的近似程度上，我們可以将积分号下的 $\epsilon^{3/2}\tau(\epsilon)$ 换作积分号外的量 $\epsilon_F^{3/2}\tau_F$．而且，

$$\int_0^\infty(\partial F/\partial\epsilon)\,d\epsilon=-1$$

若利用公式(9-9)代换 ϵ_F，最后我們得出簡单的結果

$$I_x/E_x=\sigma_x=ne^2\tau_F/m \quad (11\text{-}30)$$

此处 n 为每单位体积的电子数．値得指出的是，虽然所有的电子都参加了传导机制，但只有在費米能級处的电子的弛豫时間才在电导率里出现．其理由可以利用图11-1来解释．实綫圓代表无外場时二維情形中的費米分布．若沿 x 方向加一外場，則所有电子的速度将移动一个量 Δv（平均漂移速度），得到虛綫圓．显然，

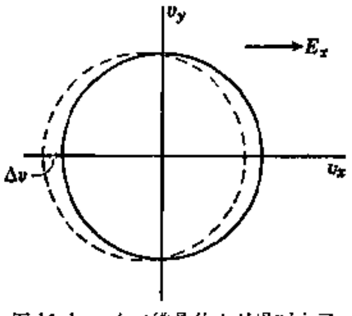


图 11-1． 在二维晶体中外場对电子的影响，放大了的示意图．实线圆相当于无外場时的费米分布；电場 E_x 在与之相反的方向上使电子分布产生了一个移动 Δv（虛曲线）．

只是在費米能級附近时，分布才有改变，所以只是在費米能級 ϵ_F

附近的电子的弛豫时間才是重要的.

注意,(11-30)基本上就是(11-8),只是 τ 为 τ_F 所代替了. 虽然此处所給的論証是以自由电子近似为基础的. 也可以根据能带論給出类似的論証[6],这种計算的結果給出

$$\sigma = n_{有效}e^2\tau_F/m \qquad (11-31)$$

即是,n 为如 10-5 节中所定义的自由电子有效数 $n_{有效}$ 所代替了. 必須指出的是,(11-31)是以如下的假設为基础的: 电子的能量以及 τ 只是波矢量絕对值的函数.

11-5. 金属中的平均自由程

若只限于討論金属在 $T \gg 0$ 溫度范围內的电导率,根据 11-3 节所述,就保証存在一个弛豫时間. 不过,到此为止尚未談到引起电阻率的眞正原因,即是,尙未討論决定 τ_F 的物理机制. 另一方面,根据基本公式(11-30)可以断定,在 τ_F 量中必然暗含着溫度影响、压力影响等等特性.

我們假定电子的散射是各向同性的;按照 11-2 节末的討論可以断定,我們可以通过下列关系式对在費米能級附近的电子引入一个碰撞之間的平均自由程 Λ_F:

$$\Lambda_F = v_F\tau_F \qquad (11-32)$$

此处 v_F 为一个具有費米能量的电子的速度. 于是 (11-30) 可以写作

$$\sigma = ne^2\Lambda_F/mv_F \qquad (11-33)$$

根据 σ 的实驗値以及关于費米能級的知識(由 n 决定的),就能算出 Λ_F. 在 0℃ 时,对一些单价金属进行了这样計算,結果列如表 11-1. 特別有意义的一点是,平均自由程的数量級为几百个埃.

在布洛赫和其他人发展能带理論以前,这种結果引起了巨大的困难.假定电子是在离子实之間的空間里运动,如图 11-2 所示,

6) 参看,例如, N. F. Mott and H. Jones, *Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford, New York, 1936, p. 258.

表 11-1. 0°C 时一些单价金属的电导率,平均自由程和弛豫时間

金 属	$\sigma_{电導} \times 10^{17}$ (靜电单位)	E_F(电子伏)	Λ_F (埃)	τ_F 单位为 10^{-14}秒
Li	1.1	4.7	110	0.9
Na	2.1	3.1	350	3.1
K	1.5	2.1	370	4.4
Cu	5.8	7.0	420	2.7
Ag	6.1	5.5	570	4.1

这种模型不可避免地导出一个几埃的平均自由程. 在解释温度、压力、以及杂質等等对电导率的影响时,这种模型也碰到了无法克服的困难.

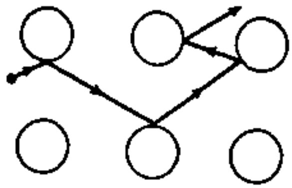


图 11-2. 固体中电子被原子散射的经典模型. 由此推出 $\Lambda = 10^{-8}$ 厘米.

不过,在第十章里我們已經看到,在完整的周期势场中运动的电子的波矢量, 在无外場时将保持不变. 所以由于电子的波动性質, 它們可以通过一种理想晶体而不受到任何阻碍. 这是由周期势(代表晶格)散射的电子波互相干涉的結果. 可以将此情况与光波不受衰減而通过一种理想晶体的情况对比. 这个結果的重要推論是, 若所有的原子核是靜止的,則散射电子的自由程将为无穷大[7]. 所以引起电阻率的眞正原因,必然要在势能(电子在其中运动)偏离周期性的情况中去找. 近代的传导理論正是建立在这种概念的基础之上的.

势能对周期性的各种偏离(它們产生电阻), 可以是下列原因所致:

(i) 晶格振动;

(ii) 晶格缺陷,例如空格点,填隙原子以及位錯;

(iii) 外来杂質原子;

---

7) 这一点首先由 W. V. Houston, *Z. Physik*, **48**, 449 (1928); *Phys. Rev.* **34**, 279 (1929) 所指出.

(iv) 边界.

值得指出的是，在波动力学发展以前，1913 年維恩提出的假說是，純金属的电阻是由于晶格中原子的热振动引起的. 等到能带理論发展以后，这个概念才得到了証实.

11-6. 电阻率特性的定性討論[8]

ρ 与温度的相依关系. 暂时我們假定上述散射过程中的(ii)，(iii)，(iv)类可以忽略不計，并且只討論电阻率与温度的相依关系. 在关于 ρ 的温度相依关系的完整理論中，必须研究晶格波对电子运动的影响. 这是一个复杂的問題，只有在一些簡化假設的基础上，才可能計算电阻率. 近似方法之一是用德拜模型(参看 2-6 节)来表示晶格波；而且，关于这种晶格波对电子所受到的势能的影响，也必須作一些簡化的假設. 我們将对晶格假設一个爱因斯坦模型(参看 2-4 节)，并用定性方法来考虑电子与原子振动之間的相互作用，于是使問題得到更进一步的簡化. 用这个方法得到的結果，在高温范围内，与更深入的理論及实驗都是吻合的. 鉴于(11-33)，我們特别感兴趣的是具有費米能量的电子的散射.

若 ν 表示爱因斯坦模型中的原子振动频率，M 为一个原子的质量，x 为原子沿給定方向离开平衡位置的位移，于是其运动方程为

$$M\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right) + 4\pi\nu^2 Mx = 0 \tag{11-34}$$

与振动相联系的平均势能等于总热能的一半，即当温度远在临界温度 $\theta = h\nu/k$ 以上时它将等于 $kT/2$，所以，

$$2\pi^2\nu^2 M\langle x^2\rangle = kT/2 \quad 若 \quad T \gg \theta \tag{11-35}$$

对电子散射而言 $\langle x^2\rangle$ 一量将特别有意义. 为了能看出这一点，我們将首先引入一个与原子相联系的"散射截面" Q_F，此量表示此原子对具有費米能量的电子的散射能力. 从 Λ_F 的定义可以断定，一

8) 同时参看 J. Bardeen, *J. Appl. Phys.*, 11, 88 (1940).

个电子在走过 Λ_F 距离时被散射的几率为1. 若我們在垂直于电子的运动方向上用具有截面 Q_F 的阻碍物来代表原子，于是，便可用如下的关系式来作 Q_F 的定义

$$\Lambda_F N Q_F = 1 \tag{11-36}$$

此处 N 为每单位体积的原子数. 因为当所有原子都在平衡位置时就不会有对电子的散射（$Q_F = 0$），我們可以預期 Q_F 将与 $\langle x^2 \rangle$ 成比例（两者都具有面积的量綱）. 接受了这一点，从上面两个方程式便可断定

$$\Lambda_F = \text{常数 } M\theta^2/T \qquad \text{此处} T \gg \theta \tag{11-37}$$

将(11-37)和(11-33)联用，我們可以写电导率为如下形式

$$\sigma = \text{常数} \cdot M\theta^2/T \qquad \text{此处 } T \gg \theta \tag{11-38}$$

所以 σ 与 T^{-1} 成比例，与 11-1 节中提到过的实驗事实（3）吻合. 只要将 θ 解释为德拜温度而不是爱因斯坦温度，則可以将表达式(11-38)与布洛赫的理論統一起来；从现在起我們即将这样做.

在比較不同的金属时，比較 $\sigma/M\theta^2$ 較之比較 σ 值本身更有意义些，因为前者是与原子振动每单位振幅相当的电导率的量度. 在图 11-3 中，我們将 $T = 300°\mathrm{K}$ 时的 $\sigma/M\theta^2$ 作为原子序数的函数作了图. 可以看到，在碱金属和具有一个外层电子的貴金属中，此量的值大，說明它們的散射截面相对地小. 在周期表里，在紧靠它們以下的双价金属中，$\sigma/M\theta^2$ 之值要小二倍到四倍；这是由于在这些金属中自由电子有效数小所引起的結果. 同时注意到在过渡元素中，$\sigma/M\theta^2$ 值也是相当低的.

由于晶格的膨胀以及与之相联系的結合力減小的結果，在高温时 θ 将稍微有所減小；所以 σT 并不刚好是一个常数，而是在高温时要稍微小一些. 过渡金属是这个規律的例外；当温度升高时它們的 σT 上升，可以根据这些金属的能带結构来解释这种行为[3].

馬錫森規律. 若金属含有杂質，則在杂質附近的电場一般与主体原子附近的电場不同. 于是杂質使势能的周期性产生偏离，并成为电子的散射中心. 所以在不純的金属里，电子将被杂質原

子和原子的热振动散射. 若令与这些过程相联系的弛豫时間分别为 τ_i 及 τ_t,則合成的弛豫时間 τ 为

$$1/\tau = 1/\tau_i + 1/\tau_t \tag{11-39}$$

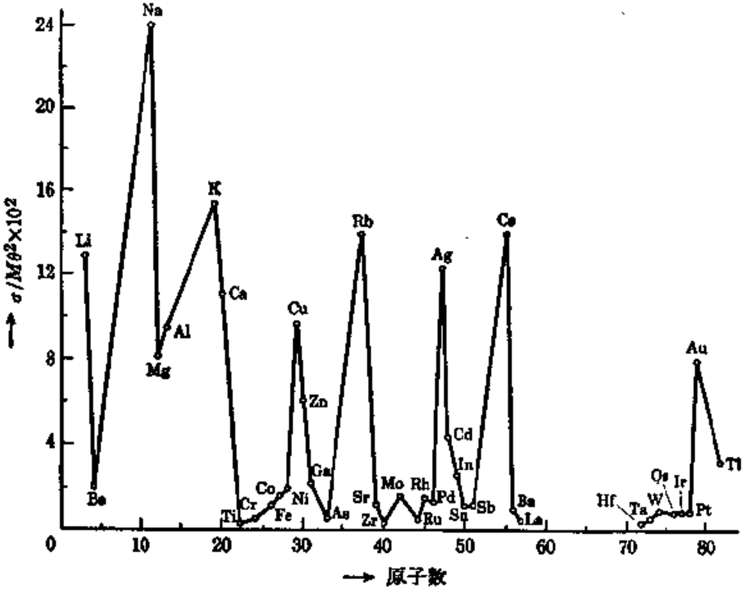


图 11-3. 根据在 0°C 时对电导率的测量所得的 $\sigma/M\theta^2$ 值与原子序数的关系.(所引用的值取自 Mott and Jones, l. c. p. 246); σ 的单位为欧姆$^{-1}$厘米$^{-1}$, M 的单位是一个H原子的质量.

这是因为在这个簡单模型里,散射的几率是可以直接相加的,而它們又与弛豫时間的倒数成比例. 因为电阻率与費米能級上的电子的 τ_F^{-1} 成比例,所以杂質散射在馬錫森規則 (11-1) 里产生一个常数項. 实际上, τ_i 本身也受温度变化的微小影响, 但一般說来与温度无关的部分起最主要的作用. 若杂質濃度不太大时, $1/\tau_i$ 与杂質濃度成比例, 在 (11-1) 中的 ρ_0 也是如此. 作为一个例子, 在图 11-4 中, 我們对純銅以及含有少量鎳的銅, 将电阻率作为温度

的函数作了图[9].

合金的电阻率. 作为合金电阻率特性的一个例子，我們考慮图 11-5 中的銅-金系統[10]. 虛綫表示将合金从 650℃ 淬火所获得的无序系統的特性. 实綫則代表将合金在 200℃ 退火，至少有一部分变成了有序合金的特性. 若銅中金（或金中銅）的浓度較低时，电阻率随杂質浓度成比例地上升，理由如上所述. 特别值得注意的是那些电阻率的极小值，它們分別与成分 Cu_3Au 及 Cu Au 的有序結构相当，自然也有与純元素相当的；在所有这些情形中，电子所受到的势能几乎是周期性的，这是与无序合金的情况不同的. 这些物質的电阻率就这样很清楚地反映出晶格的有序程度[11].

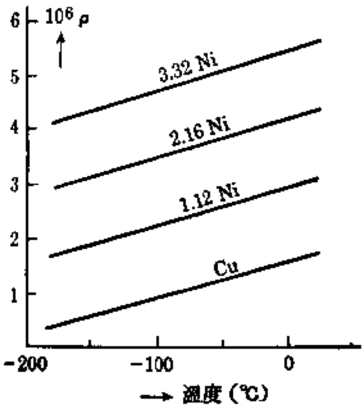


图 11-4. 铜及铜镍合金的电阻率（欧姆厘米）与温度的函数关系；所标数字指的是原子百分数.［取自 J. O. Linde, 参考 9］

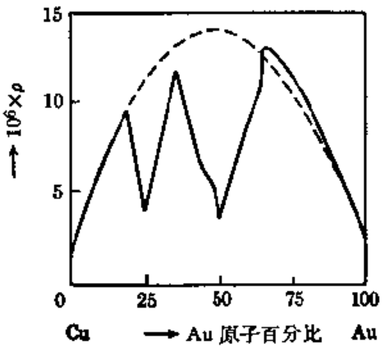


图 11-5. 实曲线表示铜金合金在 200℃退火后（有序合金）的电阻率；虚曲线表示将合金在 650℃ 淬火（无序合金）后的电阻率.［取自 Barrett, 参考 10］

9) J. O. Linde, *Ann. Physik*, **15**, 219 (1932).

10) C. S. Barrett, *Structure of Metals*, 2d. ed., McGraw-Hill, New York, 1952, p. 288.

11) 一种简化了的关于完全无序合金的电阻率的理论，参看 N. F. Mott and H. Jones, *op. cit.*, p. 297. 根据他們的理论得到 $\rho_0 =$ 常数 $x(1-x)$, 此处 x 为一种元素的原子浓度，而 $(1-x)$ 则为另一元素的浓度. 这类曲线与实验结果吻合得相当好；它给出图 11-5 中的拱形.

由于空格点或填隙原子所引起的电阻率. 应該在这里指出的是,电阻率的测量在研究輻照效应中起着很重要的作用. 例如,金属在中子流或别种輻射的照射下, 就会产生一些填隙原子和空格点. 这些缺陷中的每一个都将对电子的散射有貢献, 也即是对金属的电阻率有貢献. 从电阻率测量中便可获得关于所产生的缺陷的数目以及关于要把这些缺陷用(在給定温度下的)退火方法去掉所需的时間等等方面的知識.

电阻随压力的变化. 如在11-1节內(5)中提到过的一样,大多数金属的电阻率随压力增加而减小 (Li, Ca, Sr, Bi 为例外). 定性說来,可以从表达式 (11-38) 出发对此获得理解. 在高压时,原子之間的作用力比較强,結果 θ 就增加. 于是

$$\frac{d\sigma}{dp}=\frac{d}{dp}(\theta^2)>0 \qquad (11\text{-}40)$$

根据固体的膨胀系数,可以推出 θ 随压力的改变,或者說可以推出所謂的格呂奈森系数 $d(\log\theta)/d(\log V)$, 此处 V 为体积. 按这种方式所作的計算与观察到的 σ 改变得到了相当好的吻合. 对于例外情况的討論,讀者可以参看文献[12].

11-7. 用电子-声子碰撞来描写的热散射

前节中采用的論証方法,虽然对电阻的起因給出定性的理解,并未接触到关于計算晶格振动对电子运动的干扰影响的实际問題. 电子同晶格之間的耦合問題是一个非常复杂的問題, 为要計算电阻,必須引入很強的簡化假設. 在布洛赫所发展的理論中,用德拜模型来描写晶格振动, 并假定电子与晶格振动的相互作用是弱的[13]. 而且, 假定了晶格与电子系統基本上是处在热平衡状态. 关于这个理論的詳細計算以及对它的批判性的討論, 我們必須請讀者参考文献[4]. 但联系到用电子-声子碰撞来描写电子与晶格的

12) 关于参考文献,参看 N. F. Mott and H. Jones, *op. cit.*, p. 272.
13) F. Bloch, *Z. Physik*, **52**, 555 (1928); **53**, 216 (1929); **59**, 208 (1930).

相互作用,将在此作一些評論.

若具有波矢量 $\boldsymbol{q}$ 及角頻率 ω_q 的弹性波在晶格內传播. 在格点 $\boldsymbol{r}$ 处由振动模式所引起的原子位移可写作(参看第二章)

$$A_q e^{i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega_q t)}$$

此处 A_q 为振幅. 对于横向模式的振动,位移与 $\boldsymbol{q}$ 垂直; 对于縱向模式则与 $\boldsymbol{q}$ 平行. 与这个模式相联系在温度为 T 时的能量由普朗克公式給定,

$$\hbar\omega_q/[\exp(\hbar\omega_q/kT-1)]$$

与电磁波輻射中的光子概念类似, 可以便利地称 $\hbar\omega_q$ 为一个"声子"的能量. 于是我們說,在温度 T 的振动模式与 $\exp(\hbar\omega_q/kT-1)$ 个声子相当. 注意,一个声子的能量可写作

$$\hbar\omega_q=\hbar c_s q$$

此处 c_s 为声速(若用德拜模型,則 c_s 与 q 无关).

由于原子位移的結果, 一个具有簡約波矢量 $\boldsymbol{k}$ 的电子所受到的势能将与所有原子核都在热平衡位置的情况稍有不同. 所以电子具有一个不等于零的跃迁几率被散射入另一状态 $\boldsymbol{k}'$. 在处理这样一个問題时, 我們通常将含时間的微扰理論应用到电子加晶格振动組成的系統. 其結果是,除非滿足下面的选择規則,跃迁几率将等于零:

$$E_{\boldsymbol{k}'}=E_{\boldsymbol{k}}\pm\hbar c_s\boldsymbol{q} \tag{11-41}$$

$$\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}\pm\boldsymbol{q}+2\pi\boldsymbol{b} \tag{11-42}$$

在这两个方程式中, 或者用上面的符号或者用下面的符号. 矢量 $\boldsymbol{b}$ 为倒晶格中的矢量, 对于一个簡单立方晶格, $2\pi\boldsymbol{b}=(2\pi/a)\boldsymbol{n}$, 此处 $\boldsymbol{n}$ 为具有整数分量的矢量. 我們暫时假定 $\boldsymbol{b}=0$; 在这种情况中,选择規則具有一种簡单的物理解释: (11-41)表示在一次电子-声子碰撞中能量守恆,"+"号相当于电子吸收一个声子,"-"号相当于电子发射一个声子. 类此, (11-42)($\boldsymbol{b}=0$ 时) 表示在一次电子-声子碰撞中的动量守恆定律;电子的动量为 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$,与一个声子相联系的动量为 $\hbar\boldsymbol{q}=\hbar\omega_q/c_s$,与一个光子所具有的动量

完全类似．选择规则具有許多有意义的推論，此处将提到其中的几点．首先，必須記得 q 的值是限制在 $0 < q < q_{最大} \simeq \pi/a$ 范围以内．假定 $c_s \simeq 10^5$ 厘米秒$^{-1}$，所以声子的最大能量也不过只有 $\hbar c_s q_{最大} \simeq 0.01$ 电子伏．另一方面，在費米能級附近的电子共能量为几个电子伏，根据(11–30)正是这些电子的散射基本上决定了金属的电导率．所以当这些电子受散射时，尽管散射的角度可以很大（当 $k \simeq q$ 时），这些电子的能量基本上不改变．若 $E(\boldsymbol{k})$ 和 $E(\boldsymbol{k}')$ 为已知，也可以由选择规則来决定电子通过吸收或发射声子而散射的角度 β．当 $E(k) = \hbar^2 k^2/2m^*$ 而电子能量大于声子能量时，我們让讀者去証明：

$$\sin(\beta/2) \simeq q/2k \qquad (11\text{–}43)$$

因为上式左边的絕对值 $\leqslant 1$，所以电子只能与那些 $q \leqslant 2k$ 的声子起作用．因此具有小 k 值的低能量电子只能与整个振动模式譜中很小的一部分起作用；而在費米能級附近的电子则能与基本上是全部的振动能譜起作用．

当温度远在德拜温度以下时，基本上只能有那些波矢量 $\boldsymbol{q}$ 滿足于下列不等式的声子，

$$\hbar\omega_q = \hbar c_s q \lesssim k_0 T \quad 或 \quad q \lesssim k_0 T/\hbar c_s \qquad (11\text{–}44)$$

(k_0 为玻耳兹曼常数)；因为較高頻模式所要求的激活能太高．所以，在低温时在費米能級附近的电子只能在小角度范围内散射．事实上，按照最后两式可得，

$$\beta \lesssim k_0 T/\hbar c_s k_F \quad 或 \quad \beta \lesssim T/\theta \quad 若 \quad T \ll \theta \qquad (11\text{–}45)$$

关于(11–42)中 $\boldsymbol{b} \neq 0$ 的情况可在此作一些評論：这种过程称作“反轉过程”（“Umklapp-Prozesse”）[14]．在立方晶格中它們由下式来描写

$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} \pm \boldsymbol{q} + (2\pi/a)\boldsymbol{n} \qquad (11\text{–}46)$$

此处 $\boldsymbol{n}$ 具有整数分量．在前章中已經碰到过相当于 $q = 0$ 的这种

---

14) R. Peierls, *Ann. Physik*, **4**, 121 (1930); **5**, 244 (1930).

过程；事实上，$\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}+(2\pi/a)\boldsymbol{n}$ 表示电子被密勒指数为$(n_1n_2n_3)$的一組原子平面所反射时的布喇格条件. 在目前这种情况中出现的唯一不同之点，是 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$ 而不是 $\boldsymbol{k}$ 本身满足于布喇格条件. 因为 $\boldsymbol{q}$ 可以具有許多不同的值，故在 $\boldsymbol{k}$ 态中的电子可以有更多的可能来满足这种反射条件. 显然，在反轉过程中，一个电子加声子的系統动量不守恆. 事实上，在这种过程中，一个电子吸收一个声子以后便达到一个在布里淵区边界上的态里，然后在那里受到反射.

派尔斯曾經建議，在低温下，当有电流流过时，基本上是反轉过程維持声子系統的热平衡[15]. 此处牽涉到的問題是这样的：若在正 x 方向有一电場作用，电子则在負 x 方向得到动量. 这个动量通过电子-晶格的相互作用而传給晶格，于是扰乱了声子的平衡. 在传导理論里通常都假定声子是处在热平衡状态；在正常温度时，声子与声子之間的（由于非諧和力所引起的）相互作用可能強到足够基本上維持热平衡. 不过，在低温时，晶格的"自弛豫"可能要求一个很长的时間；在这种情况下，晶格波将在电流方向积累动量，于是抑制了从电子系統传递更多的动量給声子系統. 然而，在反轉过程中，电子动量可以被破坏并不必要求声子吸收动量；所以派尔斯建議，在低温时必定是由这种过程来維持声子的热平衡[15]. 克累門斯批評了他的这种想法，克氏認为晶格中的非諧和力已強到足够維持声子的平衡[16]. 近几年来"声子牽引"(Phonon-drag)問題受到了很大的注意.

11-8. 低温下的电导率

在布洛赫的理論中，用近似方法研究了电子与晶格振动之間的相互作用[13]，根据这个理論可以断言，当$(T/\theta)^2\gg 1$时便能定义一个弛豫时間. 所以，只要算出了 τ_F 便可直接从(11-30)(或者是它的更为一般些的形式)求得电导率. 对自由电子而言，在这个温

15) R. Peiers, *Ann. Physik*, **12**, 154 (1932).

16) P. G. Klemens, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A64**, 1030 (1951).

度范围内布洛赫理論給出

$$\sigma = 2.83 \times 10^{-32} nM\theta^2/C^2T(\text{cgs}) \qquad (11\text{–}47)$$

此处 n 为每立方厘米的电子数，M 为原子量，θ 为德拜温度，C 为表征金属的具有能量量綱的常数；可以利用（11–47）根据 σ 的实驗值算出 C，結果是 C 与費米能差不多相等．C 值由电子与晶格振动之間的耦合所决定．我們注意到，这个公式証实了表达式(11–38)，我們曾利用这个公式定性地討論过在高温范围内的电导率．

在低温（$T \ll \theta$）时，我們不能无矛盾地定义出一个弛豫时間．自然，总可能按(11–30)利用 $\tau_F = m\sigma/ne^2$ 定义出一个 τ_F．不过，若用同样方法根据热导率定出一个 τ_F，在低温时（$T \ll \theta$），τ_F 这两种值不再相等，这种概念也就无法再用了．另一方面，对电导率而言，在 $T \ll \theta$ 范围仍有可能就玻耳兹曼輸运方程求出一个相当簡单的解；对于热导率，情形則不是如此（因为那是一种二級现象）．在低温时，布洛赫的分析結果断定，电阻率比例于 T^5．利用一种过分簡化了的方式可以説明 T^5 定律是合理的，其論証如下．首先，在低温时，金属晶格的比热与 T^3 成比例(在德拜模型中)；所以声子密度以及散射几率与 T^3 成比例．而且，按照（11–45）在低温时的散射角比例于 T．那末，若代(11–45) 入 (11–11)我們发现小散射角单独对电导率的影响是：在电导率中引入一个因子 T^{-2}，即是，在电阻率中引入一因子 T^2．于是 ρ 比例于 $T^3 \cdot T^2 = T^5$．因为这种論証方法意味着存在一个弛豫时間，所以不是很令人滿意的；不过，它指出了引起 T^5 定律的两个主要的原因：当温度降低时，声子密度要減小，散射角也要減小．

在某种近似的基础上，可以从布洛赫理論推出一个包括全部温度范围的公式[17]；以前格呂奈森曾經在半經驗性的基础上应用过这个公式[18]，其形式为：

---

17) 参看，例如，M. Köhler, *Z. Physik*, **125**, 679 (1949).

18) E. Grüneisen, *Ann. Physik*, **16**, 530 (1933).

$$\rho(T)=A(T/\theta)^5\int_0^{\theta/T}\frac{x^5dx}{(e^x-1)(1-e^{-x})}\quad(11\text{-}48)$$

此处 A 为金属的特性常数. 注意,若 $T\gg\theta$,则积分 $\approx\frac{1}{4}(\theta/T)^4$,故在这个范围,$\rho$ 比例于 T,与实驗吻合. 若 $T\ll\theta$, 则可以将积分的上限代以∞而导致 T^5 定律. 若将 $\rho(T)/\rho(\theta)$对(T/θ)作图,按 (11-48) 便得出一条普适曲綫如图 11-6 所示,对許多金属而言, 这条曲綫很好地表示了 ~20°K 以上的实驗数据. 根据 (11-48) 从电阻率的測量可以确定德拜温度 θ; 事实上,若两温度 T_1 和 T_2 满足条件 $T_1\ll\theta\leqslant T_2$,则从(11-48)我們得到

$$\rho(T_1)/\rho(T_2)==497.6(T_1/\theta)^4(T_1/T_2)\quad(11\text{-}49)$$

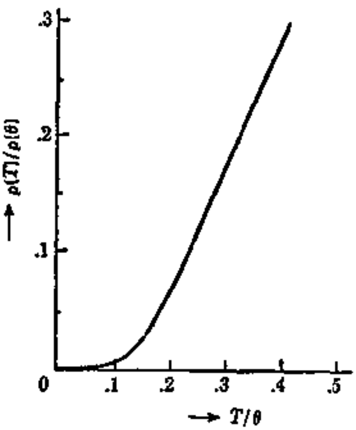


图 11-6. 根据布洛赫—格吕奈森公式 (11-48), 电阻率比 $\rho(T)/\rho(\theta)$ 与温度比(T/θ)的函数关系.

将这样得到的德拜温度与从比热数据所得的德拜温度比較,如表 11-2 所示,吻合是相当好的. 不过,莱登[19]及牛津[20]的低温研究組所作的系統研究証明, 在 4° 到 20°K 之間将出現对 (11-48) 的偏离.图 11-7 說明了一种类型的偏离,此图表示 Rb 的"表观"德拜温度与 T 的函数关系;在給定温度时的表观値 θ 是根据(11-49) 从測量的电阻率算出的. 我們注意到, θ 随 T 而改变, 不是常数. 对在低温根据比热的 T^3 定律算出的表观 θ 也观察到了类似的偏

19) W. J. de Haas, J. de Boer, and G. J. Van den Berg 所做的工作已在下列文献中报道: *Physica*, **1**, 609 (1934); **1**, 1115 (1934); **2**, 453 (1935); **3**, 440 (1936); **4**, 683 (1937).

20) D. K. C. MacDonald and K. Mendelssohn, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A 202**, 523 (1950).

表 11-2. 比較从比热和从电阻率数据所得的特征温度，以絕对度作单位

［取自 D. K. C. MacDonald, *Progress in Metal Physics*, **3**, 42 (1952)]

金 属	Na	Cu	Ag	Au	Al	Pb	W	Ta
θ(比热)	159	315—330	210—215	163—186	390	82—88	305—337	245
θ(电阻)	202	333	223	175	395	86	333	228

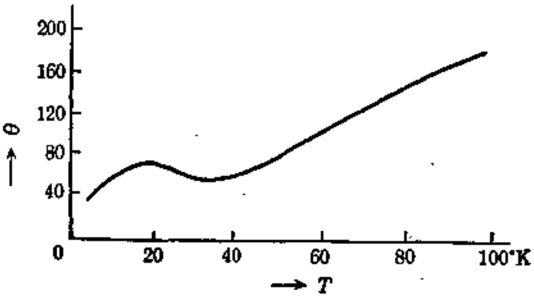


图 11-7. 根据电阻率测量利用(11-49)算出的，Rb 的"表观"特征温度 θ. [取自 MacDonald and Mendelssohn, 参考 20]

离(参看 2-13 节)，可以将这两种偏离作比較. 考虑到在理論中所牵涉到的近似(特别是用德拜模型表示晶格振动，在低温时我們知道这种近似是不精确的)那末出現这些偏离也就不足为怪了.

在 $\lesssim 10^\circ$K 的范围，德哈斯，德博厄和范登伯[19] 首先报导了一种更为本質的偏离；在金样品的电阻率对 T 的曲綫中他們发現了一个极小值，当样品更純时，此极小值向更低温度移动. 在别种金属里也发現了这种現象；对这种效应的解释仍是值得怀疑的.

11-9. 絕緣体的热导率

在一种立方晶体中，一个热梯度将在与梯度相反的方向上引起热流动. 所以若沿 x 方向存在一个热梯度 dT/dx，而 Q_x 为由此所产生的热流密度，則热导率 K 的定义是

$$K = -Q_x/(dT/dx) \tag{11-50}$$

在正常的絕緣体中热流由晶格波所携带. 在金属中，至少原則上

說来，热导率是由传导电子及晶格波决定的. 在金属中通常是电子的貢献起最主要的作用；不过，在不良金属如鉍中，或者在含有大量杂質的金属中（合金），晶格传导可能是重要的. 我們将暂且集中注意于絕緣体的热导率，以便对晶格传导率的本質得到些了解.

1914 年德拜发展了一种絕緣体热传导的理論[21]；如在他的比热理論（1912）中一样，他假定可以用弹性波在連續媒質里传播的模型来描写晶格振动. 因为固体受热时会膨胀，这些波不可能是純諧振动的而必須是非諧振动的. 按照德拜的意见，这种非諧和性乃是格波之間产生耦合的原因，于是波与波之間的相互散射变成可能了.（他指明，对于純諧振波，相互散射是不可能的.）为了测量这种耦合，德拜引入一个平均自由程 Λ，这个 Λ 是使一个波的強度衰減 e 倍所需走过的路程的量度.

派尔斯推广了这个概念，并将它换成了声子-声子相互作用的术語[22]. 当固体中有一温度梯度时，其声子分布与热平衡时的声子分布不同；声子-声子碰撞有使热平衡分布恢复的傾向，恢复过程的速率就是热阻的决定因素. 两个声子碰撞时的选择規則，与电子同声子碰撞的选择規則(11-41)及(11-42)相似；事实上，若下列两式得到满足則两个声子 1 和 2 之間的碰撞就可能发生，

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \tag{11-51}$$

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 + (2\pi/a)\mathbf{n} \tag{11-52}$$

此处 a 为立方晶格的边长，$\mathbf{n}$ 为具有整数分量的矢量. 根据(11-51)，两个声子可以产生一个声子，其能量 $\hbar\omega_3$ 等于原来声子的能量之和(能量守恆). 在(11-52)中若暂时假定 $\mathbf{n} = 0$，則这个方程便表示动量守恆定律. 不过，$\mathbf{n} = 0$ 型的碰撞对热阻没有貢献，因为在这种碰撞之后，能量仍旧沿与碰撞前相同的方向流动.

---

21) P. Debye, *Vorträge über die Kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität*, Teubner, Berlin, 1914, pp. 19—60.

22) R. Peierls, *Ann. Physik*, **3**, 1055 (1929).

另一方面，若矢量 $\boldsymbol{n} \neq 0$，则在碰撞以后能量流动便改变了方向；所以在派尔斯的理論中，这种所謂的“反轉”过程(比較 11-7 节)便是热阻的起因。因为矢量 $\boldsymbol{n}$ 可以在空間具有若干个方向，例如，沿与一个立方晶格中的立方边相当的六个方向，所以可以近似地把散射当作是无規則的。

为了要建立一个热导率的公式，我們提醒讀者注意关于气体热导率的一个熟知公式[23]：

$$K = \frac{1}{3} C v \Lambda \tag{11-53}$$

此处 C 为每单位体积气体的比热（体积一定），v 为分子的平均速度，Λ 为平均自由程。类此可以写出与“反轉”过程相联系的传导率[24]，

$$K_{反轉} = \frac{1}{3} \sum_{i} \sum_{j} C_{ij} v_{ij} \Lambda_{ij} \tag{11-54}$$

下标 j 表示声子的极化方向；对 i 求和包括振动譜的全部频率范围。在晶格振动的德拜模型里，所有速度 v_{ij} 全相等（等于声速 C_s）。

在一种給定的固体中，可以由下列各种原因引起热阻：

(i) “反轉”过程($K_{反轉}$)

(ii) 声子被边界所散射($K_{边界}$)

(iii) 由杂質和晶格缺陷所引起的散射($K_{杂質}$)

若設想这些过程是独立的，則散射几率便可以直接相加，合成的传导率便由下式給定

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_{反轉}} + \frac{1}{K_{边界}} + \frac{1}{K_{杂質}} \tag{11-55}$$

暫且讓我們考虑一种尺度为无穷大的理想晶体，研究 $K_{反轉}$ 与温度的关系。只要温度是远在德拜温度以上，則在（11-54）中的比热 C_{ij} 就完全一样，并与温度 T 无关。（例如，每个振动模式的比热等

23) 关于推导，参看气体分子论的任意一本教科书。

24) 参看，例如，R. Berman, *Advances in Physics*, **2**, 103 (1953).

于 k_0,此处 k_0 为玻耳兹曼常数). 而且,一个給定声子 ij 的平均自由程将与所有能与之起相互作用的其他声子的密度成反比. 因为一种給定类型的声子数等于 $kT/\hbar\omega_{ij}$, 故所有声子的密度比例于 T. 于是便得到結論

$$\Lambda_{ij}\propto T^{-1} \text{ 以及 } K_{\text{反轉}}\propto T^{-1}, \text{ 若 } T\gg\theta \qquad (11\text{-}56)$$

对于仔細退过火的宏观晶体,在这种温度范围內,(ii) 和 (iii)通常是可以忽略的. 例如,在 0℃ 的 NaCl, $K = 0.017$ 卡·厘米$^{-1}$度$^{-1}$秒$^{-1}$;假定 $K = K_{\text{反轉}}$,根据比热为 0.45 卡·厘米$^{-3}$,声速 $\sim 5\times10^5$ 厘米·秒$^{-1}$, 則利用簡单的表达式(11-53), 即得 $\Lambda_{\text{反轉}}\simeq 20$ 埃. 若(ii)和(iii)給出的平均自由路程与 $\Lambda_{\text{反轉}}$ 为同一数量級或者小一些,自然就再不能把它們忽略了. 显然可以預期在低温和不純的晶体中(ii)和(iii)可以变得很重要.

在考虑低温 ($T\ll\theta$)的"反轉"过程时,我們必須說明,方程式(11-52) 指出了如下的事实: 只是当声子的能量大于某个极小值时,才可能发生"反轉"过程. 事实上,我們要求至少有一个 q 值必須是 $1/a$ 的数量級, 相当于声子的能量 $\sim k_0\theta$(k_0 为玻耳兹曼常数). 派尔斯取临界能量为 $k_0\theta/2$[22]. 现在具有这种能量的声子数比例于 $1/[\exp(\theta/2T)-1]$. 从此可以断定, 在低温时 $\Lambda_{\text{反轉}}$ 和 $K_{\text{反轉}}$ 与温度的关系基本上由下式給定

$$\Lambda_{\text{反轉}}\propto e^{\theta/2T} \text{ 及 } K_{\text{反轉}}\propto e^{\theta/2T} \text{ 若 } T\ll\theta \qquad (11\text{-}57)$$

于是,"反轉" 过程引起的热导率,在低温范围随 T 按指数而减小;在高温范围則随 T^{-1} 而减小. 虽然当 $T\to0$ 时 $K_{\text{反轉}}\to\infty$, 但是由于边界散射的結果,即令是在一种理想晶体中,其总热导率仍旧是有限的. 定性說来,可以从(11-53)看出边界散射在低温时的影响:因为比热比例于 T^3,平均自由程 $\Lambda_{\text{边界}}$ 决定于晶体的大小,所以 $K_{\text{边界}}$ 比例于 T^3 以及晶体的大小. 卡錫米尔对此效应作了定量的計算[25]. 一种理想絕緣晶体的热导率, 其一般形式如图 11-8 中的

25) H. B. G. Casimir, *Physica*, **5**, 595 (1938); 也参看 H. B. G. Casimir, *Magnetism at Very Low Temperatures*, Cambridge, London, 1940.

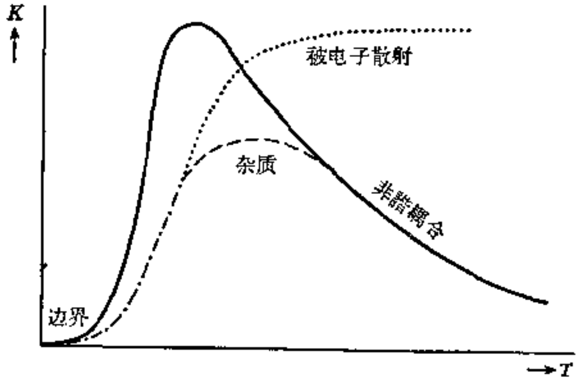


图 11-8．实曲线表示绝緣体热导率的一般理论的形式；在金属中，声子同时也为电子所散射(点线曲线)，于是得到合成的虚曲线．[取自 R. E. B. Makinson, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **34**, 474 (1938)]

实綫所示，指出在曲綫上有一个极大値．为了要观察到派尔斯所预言的这种指数特性，则必須在 $\theta/10$ 到 $\theta/20$ 的范围内测量 K．这种温度范围的下限，不仅决定于边界散射（这种散射必須可以忽略），也决定于缺陷散射必須避免的事实．在这个温度范围对蓝宝石、金刚石、固体氦所得的平均自由程示如图 11-9．在这个范围的热导率，适合于形式如 $K\propto T^n e^{\theta/bT}$ 的方程，此处 b 近似等于 2（比較 11-57）．关于这个問題的詳細情形，可参考文献[24]．一般說来，派尔斯的理論加上在低温时卡錫米尔計算的关于晶体尺度的影响，就能令人满意地描

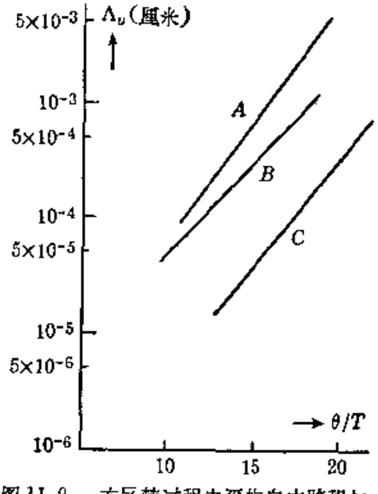


图 11-9．在反转过程中平均自由路程与 θ/T 的函数关系：A，人造蓝宝石($\theta\simeq980$)；B，金刚石($\theta\simeq1840$)；C，固态氦(θ, 22—35)．[取自 R. Berman, F. E. Simon, and J. Wilks, *Nature*, London, **168**, 277 (1951)]

述实験事实。

11-10．金属的热导率

在金属中，虽然在某些条件下（低温，高磁場，高杂质浓度）晶格传导率可以变得很重要，我們暂且仍假定其热导率单独由传导电子所决定．那末，設金属中有一个温度梯度 dT/dx 及一个热流密度 Q_x．因为梯度使电子产生一个漂移速度，又因为热流是在沒有电流的条件下测定的，所以必须在晶体內部建立一个小的电場来平衡由梯度所引起的漂移速度；使电子分布略作調整，卽可达到此目的．因此，在玻耳兹曼方程(11-18)中，在温度梯度 dT/dx（它将产生一項 $\partial f/\partial x$）之外，也必須包括含有电場 E_x 的一項．首先考虑 $T \gg \theta$ 范围，因为在此范围內，可以定出一个弛豫时間而使传导率的計算大大簡化．在此情形中引用 11-3 节的符号，根据(11-18)便得

$$-(f-f_0)/\tau = -eE_x(\partial f/\partial p_x) + v_x(\partial f/\partial x)(\partial T/\partial x) \quad (11\text{-}58)$$

只要电場和 $(\partial T/\partial x)$ 都很小，便可如在計算电导率时作过的一样，将右边的 f 用 f_0 来代替．利用 11-4 节中引入的分布函数 $F(p_xp_yp_z)$便可写出热流密度为

$$Q_x = (2/h^3)\iiint v_xF\epsilon\, dp_x\, dp_y\, dp_z \quad (11\text{-}59)$$

此处 ϵ 为一个电子的能量．若利用电流

$$I_x = -(2e/h^3)\iiint v_xF\, dp_x\, dp_y\, dp_z$$

等于零的条件，解(11-58)算出 Q_x；对于自由电子近似，卽得电子热导率 $K_{电子}$ 为[26)]，

$$K_{电子} = \pi^2k^2Tn\tau_F/3m, \text{此处 } T \gg \theta \quad (11\text{-}60)$$

此处 τ_F 仍旧是电子在費米能級上的弛豫时間．根据电子与晶格

26) 参看，例如，A. H. Wilson, *op. cit.*, pp. 18, 201.

振动相互作用的理論可以証明，τ_F 比例于 T^{-1}，所以

$$K_{电子} = 常数 \quad 此处\ T \gg \theta \qquad (11\text{-}61)$$

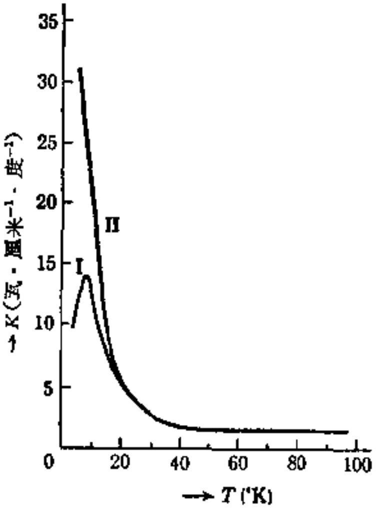


图 11-10. 两种钠样品的热导率；样品 II 較样品 I 纯. [取自 Berman and MacDonald, 参考 27]

与实驗数据吻合甚佳. 注意，将(11-60)与(11-31)联用便得魏德曼-弗兰兹定律(参看11-1节中的第(8)点)

$$L \equiv K_e/\sigma_T = (\pi^2/3)(k/e)^2 = 2.7 \times 10^{-13}\ \text{Cgs 单位} \quad (T \gg \theta) \quad (11\text{-}62)$$

此处 L 称作洛伦茨(Lorenz)数；在高温区，理論值与实驗数据吻合相当好.

我們可以証明，弛豫时間的存在是得到恆值洛伦茨数的充分条件. 不过从实驗看来，当温度降低时，L 也減小，指出不能将弛豫时間的概念推广到低温. 在此处可以指出，可以認为与电子相联系的热阻如电阻率一样是由两部分构成的：一部分是由晶格振动的散射引起的，另一部分是由于杂質或别种晶格缺陷的散射所引起的. 若这两部分是相互独立的，則分别用下标 i 和 l 来表示，得到

$$1/K_{电子} = 1/K_l + 1/K_i = 1/K_l + 1/L\sigma_i T \qquad (11\text{-}63)$$

最后的等式是根据如下的事实得来，对于杂質散射总可以定义出一个弛豫时間(参看 11-3 节的末段). 所以若将 $T/K_{电子}$ 对 T 作出曲綫，便在 $T = 0$ 处得到截距 $1/L\sigma_i$，再利用減法卽可得 K_l.

在电导率的情况中，卽令是在不能适当地定义一个弛豫时間的低温范围，我們仍旧能对玻耳兹曼輸运方程求出一个比較簡单的解. 对于热导率，因为它是一种二級現象，情形則复杂多了；关于这个問題的討論請参看文献. 作为金属热导率的一个例子，在

图 11-10 中，我們对不同純度的两种鈉样品，列出了所測得的曲綫[27]．理論給出了类似的曲綫．

在合金中，由于杂質散射，电子的热阻增加了，所以必須同时考虑晶格导热率．而且，如图 11-8 所示，由于声子被电子所散射，晶格传导率也就改变了．

对于純金屬而言，我們可以估計高温时电子与晶格传导率之比如下：根据(11-60)和(11-53)可以写出

$$K_{电子}/K_{晶格}=\pi^2k_0^2Tn\tau_F/m\Lambda Cc_s$$

考虑一种单价金屬，其电子密度 n 等于原子密度，若(定体)比热为 $3nk_0$，声速为 $c_s\simeq5\times10^5$ 厘米秒$^{-1}$，$\tau_F\simeq3\times10^{-14}$ 秒，及声子平均自由路程 $\Lambda\simeq100$ 埃，便得上述这个比値为 $\sim10^2$．

11-11. 金属的霍耳效应

如图 11-11 所示，考虑一块物質在 x 方向有一外場 E_x 作用，而在 z 方向有一磁場 H_z 作用．由于所加电場的結果，則在 E_x 方向有一电流密度 I_x 流过．註我們暫时假定电流是由具有电荷 $-e$ 的电子所携帶．在磁場作用下，电子将受到洛伦兹力作用，使下表面收集負电荷而上表面收集正电荷．最后会达到一个稳定态，其中沿 y 軸的电流等于零同时产生了一个电場 E_y．若載流子的电荷为正，則相对于下表面而言上表面变为負，即是，E_y 反方向．据此显然可見：沿 y 方向測量"霍耳电压"将提供关于載流子电荷符号的知識．故这种測量在半导体研究中是很有用的．而且，至少当电流或者是全由电子或者是全由空穴所携带时，也可以获得載流子的密度．为了說明这一

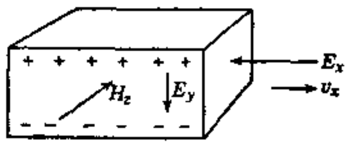


图 11-11．　在一块金属中，由一个电場 E_x 和一个与前面垂直的磁場 H_z 所产生的霍耳效应．如所标明的一样，电子以漂移速度 v_x 运动；洛伦兹力沿 y 轴向下作用．若载流子为正电荷，则 E_y 将反向．

27) R. Berman and D. K. C. MacDonald, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A209**, 368 (1952).

点，設我們对金属假定一自由电子模型；下面所給的推导是大大簡化了的，不过所得的結果与根据玻耳兹曼方程得到的結果是相同的[28]。在电場及磁場的联合作用下，具有电荷 $-e$ 的电子所受的作用力由洛伦兹公式給出

$$\boldsymbol{F} = -e\left[\boldsymbol{E} + \frac{1}{c}\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{H}\right] \tag{11-64}$$

对于图 11-11 中的情况而言，在定态时根据 $F_y = 0$ 即得

$$E_y = (1/c)v_x H_z$$

此处 v_x 为电子的平均漂移速度。同时，可以用单位体积內的电子数 n 来表示电流密度

$$I_x = -nev_x$$

从最后两式便得到霍耳系数

$$R_{\mathrm{H}} \equiv E_y/I_x H_z = -1/nec \tag{11-65}$$

所以霍耳系数主要由載流子的符号及密度决定。对一些金属所观察到的霍耳系数如表 11-3 所示。我們看到，有些金属的霍耳系数为正。定性說来，这可以用金属的能带理論来解释，因为一种能带几乎填滿了的金属相当于一种由正空穴携带电流的导体；这将使 R 改变符号。关于霍耳效应进一步的詳細知識参看第十三章。我

表 11-3. 在室溫下某些金属的霍耳系数(伏/厘米·安*·高斯)(取自 Seitz, *Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940, p. 183)

10^{12}	R_{H}	10^{12}	R_{H}	10^{12}	R_{H}
Cu	—5.5	Be	24.4	Fe	100
Ag	—8.4	Zn	3.3	Co	24
Au	—7.2	Cd	6.0	Ni	—60
Li	—17.0	Al	—3.0		
Na	—25.0				

负号表示电子传导，正号表示空穴传导。

* 原文为 abamp.，应译作电磁系统中的电流单位。——译者注

28) 参看，例如 F. Seitz, *The Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940, p. 181.

們应該提到，从霍耳系数測量所获得的这种知識也可以从温差效应得到。

参 考 文 献

除开前章末所列举的书目外，也可参考下列的一些綜述性文章：

J. Bardeen, "Electrical Conductivity of Metals," *J. Appl. Phys.*, **11**, 88 (1940).

R. Berman, "The Thermal Conductivity of Dielectric Solids at Low Temperatures," *Advances in Physics* (*Philosophical Magazine* 的副刊季刊), **2**, 103 (1953).

P. G. Klements, "Thermal Conductivity of Solids at Low Temperatures," *Encyclopedia of Physics*, Springer, Berlin, 1956, vol. 14, pp. 198—276.

D. K. C. MacDonald, "Properties of Metals at Low Temperatures," *Progress in Metal Physics*, **3**, 42 (1952).

D. K. C. MacDonald, "Electrical Conductivity of Metals and Alloys at Low Temperatures," *Encyclopedia of Physics*, Springer, Berlin, 1956, vol. 14, pp. 137—197.

J. L. Olsen and H. M. Rosenberg, "On the Thermal Conductivity of Metals at Low Temperatures," *Advances in Physics*, **2**, 28 (1953).

"Proceedings of the International Conference on Election Transport in Metals and Solids," *Can. J. Phys.* **34**, 1956 十二月，No. 12 A.

习 题

11-1．利用在室溫观察到的銅的电阻率；假定每个原子貢献一个自由电子，根据(11-30)，計算费米能級上的电子的弛豫时间及平均自由程．同时計算这些电子在每厘米-伏的电場中的平均漂移速度，并将結果与沒有电場时的平均速度比較．

11-2．根据电子为剛球（原子）所散射的經典图画，并根据电子服从玻耳玆曼統計的假設，証明电导率应比例于 $T^{-1/2}$．将此与实验比較，結果如何?

11-3．对一种金属的热导率 K 建立一种簡单的經典理論，并証明在这种理論中 $K/\sigma T = 3(k/e)^2 = 2.48\times10^{-13}$ Cgs 单位，此处 σ 为电导率．这就是魏德曼-弗兰兹定律．参看，例如，A. H. Wilson, *op. cit.*, 以及 N. F. Mott and H. Jones, *op. cit.* 两书中的第一章．

11-4．若金属中的离子在对电子的散射中其行为如剛球，証明可以适当地給出一个弛豫时間的定义（参看，例如，A. H. Wilson, *op. cit.*, p. 8)．

11-5．考虑一羣相似的粒子，在 $t=0$ 瞬間都以相同的速度 v_{0x} 沿 x 方向

运动．假使这些粒子为阻碍物所散射，使得碰撞之间的平均时间为 τ_c．散射不是各向同性的．证明沿 x 方向测量的这群粒子的平均速度将从弛豫时间 $\tau = \tau_c/(1-\langle\cos\beta\rangle)$ 按指数方式衰减到零，此处 β 为散射角，$\langle\cos\beta\rangle$ 为 $\cos\beta$ 的平均值．

11-6．在如铜的金属中，使杂质电阻率与室温晶格散射的电阻率大小差不多，粗略估计所要求的空格点或填隙原子的密度；根据平均自由程的考虑来作此题．对液态空气及液态氦的温度重作此题．

11-7．在 11-6 节的简化了的讨论中，曾假定一个电子被一个原子散射的截面比例于振动原子的平均平方位移．假定频率等于德拜频率，计算金属银中一个原子在室温的平均平方位移．同时，根据在室温所观察到的电阻率，计算每个银原子的散射截面 Q_F．在这种情况中找出联系 Q_F 和 $\langle x^2\rangle$ 的比例因子．

11-8．考虑一个电子和一个声子之间的碰撞，若声子为电子所吸收．假定可以写电子的能量为 $E(\boldsymbol{k}) = \hbar^2k^2/2m$，并且电子的能量比声子的能量要大得多．根据守恒定律，证明 $\sin(\beta/2) \simeq q/2k$，此处 β 为电子的散射角，q 为声子波矢量的绝对值．同时，若电子的能量为 4 电子伏，声子的波长为 10 埃；假定声速为 10^5 厘米秒$^{-1}$，计算散射角．在此情形中，在碰撞前所要求的 $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{q}$ 之间的夹角是什么？

11-9．考虑一种金属，在 x 方向上有一电场及一恒值温度梯度作用．对此情形写出玻耳兹曼输运方程，并证明，在自由电子近似中，若存在着一个弛豫时间，则热导率是由(11-60)所给定．参看，例如，F. Seitz, *op. cit.*, pp. 174 ff.

11-10．给出各种热电效应的定义：汤姆逊效应、珀耳帖效应、及塞贝克效应．根据自由电子近似讨论金属中的这些效应．参看 F. Seitz, *op. cit.*, p. 178 或 A. H. Wilson, *op. cit.*, p. 202．

11-11．讨论磁场对金属电阻率的影响(磁阻效应)．关于这种以及其它的磁场电效应，参看 A. H. Wilson, *op. cit.*, 或 N. F. Mott and H. Jones, *op. cit.*

第十二章　絕緣体和半导体中的电子分布

半导体的电学性质主要由下列各量决定：

(i) 单位体积內的电子数及空穴数.

(ii) 电子的迁移率及空穴的迁移率.

所以在詳細地討論具体类型的半导体之前，先就一些常見的情况討論載流子密度与溫度的关系，是有益的.

12-1. 費米分布

如在附录D中所証明的一样，在任何电子系統中，在热平衡时，占据在E到$E+dE$能量范围之間的态中，单位体积內的电子数为

$$n(E)dE = Z(E)F(E)dE \tag{12-1}$$

此处$F(E)$为費米分布函数，

$$F(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT}+1} \tag{12-2}$$

而$Z(E)$表示每单位体积內的可能态数（包括自旋）. 到目前为止，我們只是在金属自由电子論中，有机会运用过这种分布定律；在那种情况下，若E是从代表金属的势阱底部量起的，则$Z(E)$与$E^{\frac{1}{2}}$成比例. 这样，在$T=0$时，E_F的物理意义很明显是，它表示被占据的最高态. 对于絕緣体和本征半导体的情况，此时$Z(E)$可能为E的复杂函数，$Z(E)$在禁止能量的范围內为零，則E_F的物理意义就不能再是显而易見的了. 自然，一般地我們可以說E_F相当于那个被占据的几率为 1/2 的能級；从 (12-2) 可以显然看出这一点. 然而，在絕緣体和半导体的情形中，E_F通常是位于价带和导带之間的某处，即是，一般說来E_F不是一个实际上能被电子占据的能級. 所以在这类情况下，E_F的物理意义比在金属情形中

的含义要更为抽象一些．无論是那一种情况费米能級的位置可以由下列条件来决定，

$$\int n(E)dE = \int Z(E)F(E)dE = n \qquad (12\text{-}3)$$

此处 n 为单位体积中的总电子数．所以給定 $Z(E)$和 T 以后，計算 $n(E)$的一般步驟是这样的：根据(12-3)我們算出 E_F，并将此值代入(12-1)即可决定 $n(E)$．

12-2. 絕緣体的一种簡化模型

为了說明在絕緣体和本征半导体中电子和空穴分布的一般性质与温度的函数关系，首先我們将考虑一种簡化了的模型．假定价带和导带的寬度比两带之間的禁区要小．在这种情况下，我們便可以令所有导带里的态与一个单一的能量 E_c 相当，而所有价带里的态与一个单一的能量 E_v 相当(参看图 12-1)．这种情况与原子中分立能級的系統极其类似．令每个带在单位体积中包含 Z 个可能态；$Z \simeq 10^{22}$ 厘米$^{-3}$．在 $T = 0$ 时，所有电子都在它們的最低态中，又因为我們假設在这个温度时固体为一絕緣体，价带及所有更低的带都全部被填满了；在 $T = 0$ 时导带是完全空着．若温度不为零时，导带中的电子密度由下式給定

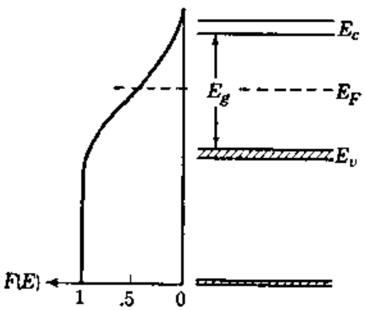


图 12-1. 费米能級在价带与导带之间的中点处的绝緣体．假定带寬比 E_g 要小得多．图左画出了费米分布函数．

$$n_c = \frac{Z}{\exp[(E_c - E_F)/kT] + 1} \qquad (12\text{-}4)$$

类此，价带中的电子密度为

$$n_v = \frac{Z}{\exp[(E_v - E_F)/kT] + 1} \qquad (12\text{-}5)$$

显然若禁带宽度为几个电子伏的数量級，则导带中所有的电子实际上都来自价带，所以可以把价带以下的带忽略掉[1]. 换句話說，我們可以写出

$$n_c + n_v = Z \qquad (12\text{-}6)$$

将(12-4)和(12-5)代入这个式中,便得到一个 E_F 的方程,使得

$$E_F = \frac{1}{2}(E_v + E_c) \qquad (12\text{-}7)$$

所以,在这个模型中，費米能級刚好处在价带和导带之間的中点. 同时,在这种近似程度上,其位置与温度无关.

現在将 (12-7) 的 E_F 代入 (12-4) 便可得到导带中的电子密度. 若我們假定,費米能級离开导带約大于 $4kT$, 則将 (12-4) 和 (12-5) 的分母中的 1 忽略掉仍为一較好的近似. 在此情况下有,

$$n_c \simeq Ze^{-E_g/2kT} \simeq 10^{22}e^{-E_g/2kT} \qquad (12\text{-}8)$$

此处 $E_g = E_c - E_v$ 表示禁带寬度. 可以将这个結果与改进了的公式(12-19)比較. 价带中的空穴数显然等于 n_c. 注意,在玻耳兹曼因子中出现了半禁带寬度(参看习题 12-1). 很清楚,若将 $\log n_c$ 对 $1/T$ 作图,便得到一条斜率为 $-E_g/2k$ 的直綫(参看图 12-6). 与此相联系值得指出的是: 一种物质的电导率是由下式給定的,

$$\sigma = n_e e \mu_e + n_h e \mu_h \qquad (12\text{-}9)$$

此处 μ 代表电荷载流子的迁移率,(即是，每单位电場所产生的速度); 下标 e 和 h 分別指的是电子和空穴. 在所討論的情况中 $n_e = n_h = n_c$. 此时称之为本征电导. 在下一章中我們将看到, μ_e 和 μ_h 与温度的相依关系远不及电子密度和空穴密度与温度的相依关系来得强. 所以在本征范围内 σ 的温度相依关系主要由 (12-8) 决定; 即是, $\log\sigma$ 对 $1/T$ 的作图将給出一条斜率为 $-E_g/2k$ 的直綫. 在下面我們将看到,采用一种較复杂的模型,将

1) 读者应注意如下的事实: 在室温时 $kT \simeq 0.025$ 电子伏;一种好的绝緣体的禁带寬度为几个电子伏.

得到同样的結果.注意,絕緣体和半导体的电导率随温度增加而增加. 与此相反,金属的电导率随温度增加而減小;其理由是: 在金属中电荷载流子的密度为一常数,而迁移率則随温度增加而減小.

12-3. 絕緣体和本征半导体的改进了的模型

显然,当允許能带的寬度变到与禁带寬度可以比拟时,用一个单一的能量来代表一个完整能带便不再正确了. 于是, 一般說来(12-4)应当用下式来代替,

$$n_c = \int_{E_c}^{\text{顶}} Z(E)F(E)dE \qquad (12\text{-}10)$$

式中 E_c 表示导带底, $Z(E)$为态密度(参看图 12-2). 因为根据上

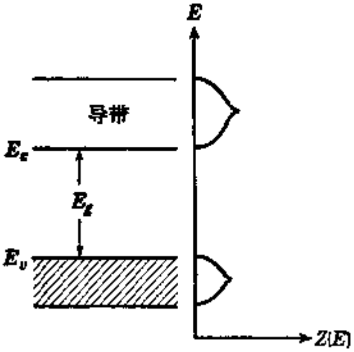


图 12-2. 绝緣体中态密度的示意图. 在靠近导带底处 $Z(E)$ 比例于 $(E-E_c)^{1/2}$; 在靠近价带顶处 $Z(E)$比例于$(E_v-E)^{1/2}$.

面获得的結果, 我們預期 E_F 差不多是在 E_v 与 E_c 之間的中点处, 当 E 在导带中向上移动时, 則费米函数 $F(E)$ 将急剧地減小. 換句話說,在求积分 (12-10) 时,只要知道在导带底附近的 $Z(E)$ 值也就够了,于是可以从 $E=E_c$ 到 $E=\infty$ 求积分. 根据(10-79), 在导带底附近我們得

$$Z(E) = (4\pi/h^3)(2m_e^*)^{3/2}(E-E_c)^{1/2}dE \qquad (12\text{-}11)$$

此处 m_e^* 为靠近 E_c 处的电子的有效质量. 故导带中的电子密度为

$$n_c = (4\pi/h^3)(2m_e^*)^{3/2}\int_{E_c}^{\infty}\frac{(E-E_c)^{1/2}dE}{e^{(E-E_F)/kT}+1} \qquad (12\text{-}12)$$

为簡单計,我們将假設 $(E_c - E_F) \gtrsim 4kT$, 在这种情况下将分母中的 1 忽略掉, 可得到一个好的近似[2]. 于是积分(12-12)便簡化成如下的形式

$$\int_0^{\infty} x^{1/2}e^{-x}dx = \pi^{1/2}/2,$$

并且我們得到

$$n_c = 2(2\pi m_e^* kT/h^2)^{3/2}e^{(E_F-E_c)/kT} \qquad (12\text{-}13)$$

为了求得至今尙为未知的量 E_F, 我們利用 n_c 必須等于价带中的空穴数的事实. 为了計算空穴数,我們注意到, $[1 - F(E)]$ 表示能量为 E 的态未被占据的几率. 于是可以把价带中的空穴密度写作

$$n_h = \int_{\text{底}}^{E_v} Z(E)[1 - F(E)]dE \qquad (12\text{-}14)$$

此处积分从价带的底到价带的顶.

可以容易地証明,若从价带頂向下走,則因子 $[1 - F(E)]$ 将急剧地下降(郎是,空穴存在于价带頂附近). 所以,在計算积分(12-14)时,我們感兴趣的主要是接近价带頂的 $Z(E)$. 根据第十章所得的結果, $Z(E)$ 在此范围按下列方式变化:

$$Z(E)dE = (4\pi/h^3)(2m_h^*)^{3/2}(E_v - E)^{1/2}dE \qquad (12\text{-}15)$$

此处 m_h^* 表示一个空穴在价带頂附近的有效質量. 若我們假定,費米能級比 E_v 約高 $4kT$ 以上,我們便可利用近似:

$$1 - F(E) \simeq e^{(E-E_F)/kT} \qquad (12\text{-}16)$$

将最后两式代入(12-14)并从 $-\infty$ 到 E_v 积分,利用与上述相同的方法可得

$$n_h = 2(2\pi m_h^* kT/h^2)^{3/2}e^{(E_v-E_F)/kT} \qquad (12\text{-}17)$$

2) 关于(12-12)这类积分的数値表,参看 J. McDougall and E. C. Stoner, *Phil. Trans.*, **A 237**, 67(1929).

利用 $n_c = n_h$ 的事实，从(12-13)和(12-17)可得

$$E_F = (E_c + E_v)/2 + \frac{3}{4} kT \log(m_h^*/m_e^*) \qquad (12\text{-}18)$$

在 $m_h^* = m_e^*$ 的情况下，費米能級又刚好在价带頂和导带底之間的中点，于是(12-18)便与(12-7)全同．一般說来 $m_h^* > m_e^*$，而且費米能級随 T 增加而略微上升．在示意图 12-5 中将此标明为“本征費米能級”．

将(12-18)代入(12-13)，可以获得导带中的电子密度 n_c 和价带中的空穴密度 n_h．給出为

$$n_c = n_h = 2(2\pi kT/h^2)^{3/2}(m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-E_g/2kT} \qquad (12\text{-}19)$$

此处 E_g 表示禁带寬度．我們看到，此式中的温度相依关系与簡化了的模型中的温度相依关系一样．在图 12-6 中用“本征”字样标明的曲綫，示意地表出了 n_c 与温度的相依关系．記住下列数值是較为方便的，在室温时

$$2(2\pi mkT/h^2)^{3/2} \simeq 10^{19}\ 厘米^{-3} \qquad (12\text{-}20)$$

此处 m 为一个自由电子的質量．注意，在(12-8)中指数前面的常数比(12-19)中的常数要大得多．我們再着重指出，只有当費米能級离导带底以及离价带頂的距离大于几个 kT 时，(12-18)和(12-19)才是較好的近似．

12-4. 杂質半导体的模型

大多数半导体的电导率是由杂質引起的，即是，或者由于摻在晶格中的外来原子，或者由于其組份之一的化学比过剩所引起的．在絕对零度时，这类固体可以包含某种浓度的被占据的电子能級，而这种能級是位于价带和导带之間的通常为禁区的范围以內．这些电子被局限在杂質的附近，故除非已将它們激发到导带，它們是不会对电导率作出貢献的．这类杂質中心称作施主能級．在能級图中用短綫来表示它們，指明它們是局部化了的(参看图 12-3a)．类此，一种杂質半导体可以包含某种密度的空穴，在 $T = 0$ 时这

些空穴被坑陷在处于禁带之中的能級上。这些能級因为它們可以被从满带中激发出来的电子所占据，故称作受主能級；这些被激发了的电子在价带中留下了空穴，使得在价带中可能导电（参看图12-3b）。在下章中，将討論这些施主能級和受主能級的存在及其位置的物理原因。

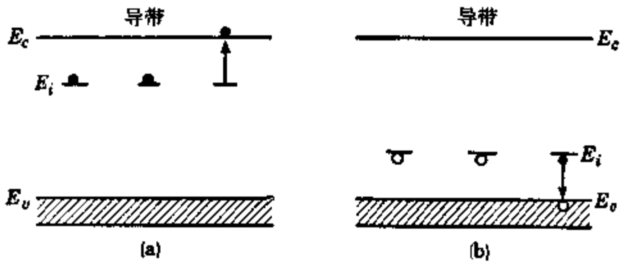


图 12-3. 在(a)中标明了施主能级；一个施主已电离，使得导带中产生了一个自由电子。在(b)中标明了受主能级；它们中的一个已电离(即是，被一个从价带中来的电子占据了)，产生了一个自由的空穴。

现在我們討論两个簡单模型的自由电子和自由空穴的密度。

(i) n 型半导体的最簡单模型包含一个导带，在导带下面每立方厘米有 n_d 个能量为 E_i 的施主能級(参看图 12-3a)[3]。暫且忽略价带的影响，即是，这个模型只在相当低的温度下适用。让我們假定，在 $T=0$ 时，所有施主能級都已被电子填满。在低温时，只有一小部分的施主已电离，我們預期費米能級是在施主能級及导带底之間的中点处。为簡单計我們将假定，E_F 在导带底以下大于几个 kT 处。在这种情况下，传导电子的密度 n_c 由(12-13)給定，并且必須等于电离了的施主密度。若我們假定，E_F 在施主能級以上大于几个 kT 处，空着的施主密度便等于

$$n_d[1-F(E_i)]\simeq n_d e^{(E_i-E_F)/kT} \tag{12-21}$$

令(12-13)和(12-21)相等，我們便得到一个确定費米能級的位置

3) 主要由电子携带电流的半导体称作 n 型半导体(n 为英文负字的缩写)；由空穴携带电流的半导体称作 p 型(p 为英文"正"字的缩写)半导体。

的表达式：

$$E_F=\frac{1}{2}(E_i+E_c)+(kT/2)\log\left[\frac{n_d}{2(2\pi m_e^*kT/h^2)^{3/2}}\right]\qquad(12\text{-}22)$$

所以在 $T=0$ 时，E_F 刚好在施主能級和导带底之間的中点处。当 T 增加时，費米能級便下降。在图 12-4 中就 $E_c-E_i=0.2$ 电子伏的情况，对三个不同的 n_d 值說明了这一点[4]。在 ABC 三角形区域以内，費米能級距导带及施主能級的距离都大于 $2kT$；只是在这个区域内 (12-22) 才适用（其精确度約为百分之八）。在这个区域以外，(12-21) 里費米分布中的 1 就必須保留。注意，在这个模型中 E_F 将无限制地下降；而在实际情形中，价带的存在最后将使費米能級保持在价带和导带之間的中点左右（参看图 12-5）。

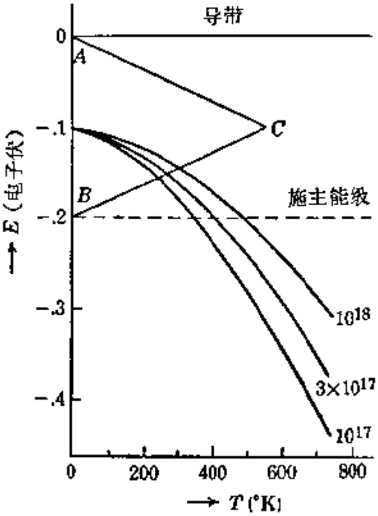


图 12-4. 对一组在导带下 0.2 电子伏的施主能级，费米能级与 T 的函数关系；忽略了价带的影响。在曲线附近的数字表示每立方厘米的施主数。在 ABC 以内，费米能级距施主能级及导带底都大于 $2kT$。［取自 Hutner, Rittner, and DuPré, 参考 4］

在 (12-22) 适用的区域內，将 E_F 代入 (12-13) 可得导带的自由电子密度为，

$$n_c=(2n_d)^{1/2}(2\pi m_e^*kT/h^2)^{3/4}e^{-\Delta E/2kT}\qquad(12\text{-}23)$$

式中 $\Delta E=E_c-E_i$ 表示施主的电离能。我們又注意到，出現的是 $\Delta E/2$ 而不是 ΔE；同时也注意到，n_c 比例于施主浓度的平方根（参看习題 12-2）。

---

4) R. A. Hutner, E. S. Rittner, and F. K. DuPré, *Philips Research Repts.*, 5, 188, (1950).

对受主能級在价带以上的情况可用同样的方法来处理．若作出与上述类似的假設，则价带中的空穴密度将具有一个类似于(12-23)的表达式．在此情况下，在 $T=0$ 时，费米能級也在受主能級和价带頂之間的中点处；当 T 增加时，费米能級将上升（参看习题 12-3 及图 12-5）．

从这些結果可以断定，将載流子密度的对数对温度的倒数作图，应得到一条斜率为 $-\Delta E/2k$ 的直綫．不过，当温度上升到某些值，当本征激发变为重要时，斜率将慢慢改变到 $-E_g/2k$．其理由是：满带中的电子密度属于每立方厘米 10^{22} 的数量級，而杂質中心的密度通常 $\lesssim 10^{19}$ 厘米$^{-3}$．在图 12-6 中示范地說明了这一点．如在后几章中将要看到的一样，若将电导率的对数对 $1/T$ 作图，将得到类似的曲綫．

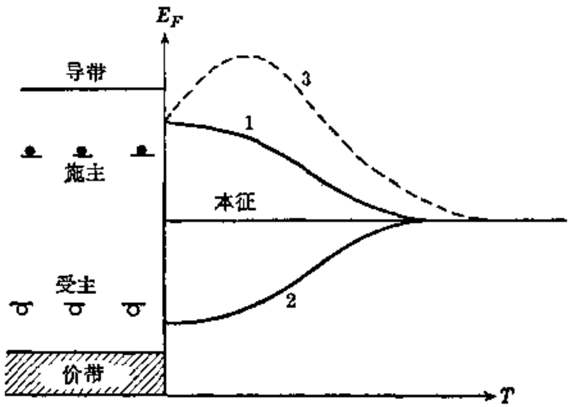


图 12-5．费米能级与温度的函数关系的示意图：曲线 1 表示含有施主的绝緣体，曲线 2 表示含有受主的绝緣体．根据 (12-18)，本征费米能级略微向上傾斜．虚曲线 3 相当于这样的情况：如在 12-16 节中讨论过的一样，导带中的电子气在某温度范围内是简并化的．

(ii) 上述模型在較大程度上适用于如鍺和硅之类的包含有三价或五价杂質的半导体；三价杂質产生受主能級，五价杂質产生施主能級．在其它的情况下，如包含过剩金属的碱金属卤化物，允許

能級密度可以大于过剩的电子数. 換句話說, 在 $T = 0$ 时可能只有一部分允許能級被占据着. 作为一种极端的情况,我們将假定,施主电子密度 n_d 比允許能級密度 Z_i 要小得多. 在这种情况下,費米能級显然是在施主能級以下. 在任意温度 T 时, 被占据了的"杂質"能級数等于

$$\frac{Z_i}{e^{(E_i-E_F)/kT}+1} \simeq Z_i e^{(E_F-E_i)/kT}$$

此处已假定 $(E_i - E_F) \gtrsim$ 几个 kT. 只要温度較低, 杂質能級上的电子密度比导带中的电子密度 n_c 大得多,我們就可以写出

$$Z_i e^{(E_F-E_i)/kT} \simeq n_d \tag{12-24}$$

据此便可算出費米能級. 将 (12-24) 中的 E_F 代入 (12-13),我們便得到传导电子的密度

$$n_c = 2(2\pi m_e^* kT/h^2)^{3/2}(n_d/Z_i)e^{-\Delta E/kT} \tag{12-25}$$

将此表达式与(12-23)比較是有意义的; 在現在这种情况下, n_c 比例于 n_d(而不是 $n_d^{1/2}$), 指数中包含 ΔE (而不是 $\Delta E/2$). 这說明在某些情况下, 在将 $\log n_c$ 对 $1/T$ 曲綫的斜率解释为施主能級电离能的一半时,我們必須小心一些.

12-5. 半导体中的热电子发射

在 9-10 节中討論导体之間的接触时,曾着重指出了費米能級的重要性. 在該处曾証明,在这类接触中,两种物質的費米能級必須重合. 我們在此将說明費米能級的另一种重要的特性,即是,它决定一种半导体的热电子发射的功函数.

在 9-6 节中, 我們根据金属的自由电子模型已推出热电子发射的里查孙公式;

$$I = (4\pi mek^2T^2/h^3)e^{-\phi/kT} \tag{12-26}$$

为簡单計我們忽略了反射. 現在我們将討論半导体的热电子发射, 假定可以把导带中的电子当作是有效質量为 m^* 的自由电子. 如图 12-7 所示,令眞空能級(即是,一个电子在半导体外靜止时的

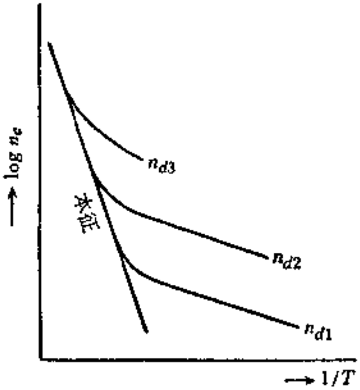


图 12-6. 在包含不同施主密度的($n_{d_1}<n_{d_2}<n_{d_3}$)杂质半导体中,传导电子密度的对数对 $1/T$ 的示意图. 在较高温度时斜率由 $E_g/2k$ 决定;在较低温度时斜率由 $\Delta E/2k$ 决定.

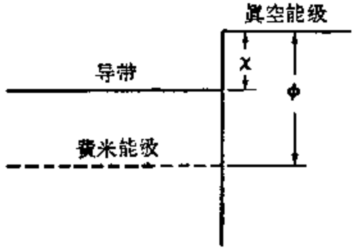


图 12-7. 一种半导体的电子亲合力 χ 及功函数 ϕ 的图示.

能量)比导带底要高出一个量 χ; χ 称作晶体的电子亲合势. 若 x 为垂直于表面的方向,一个电子要能够从半导体中逃出来,则它在 x 方向的动量至少要为 P_{x_0},

$$P_{x_0}^2 = 2m^*\chi \tag{12-27}$$

由于热激发的結果, 在导带中每单位体积內就有 n_c 个电子. 若假定費米能級在导带底以下大于几个 kT 处,根据前节的討論则传导电子具有一种麦克斯韦型的速度分布. 我們让讀者当作一个习題去証明,动量在 dp_x, dp_y, dp_z 范围內的电子密度在此等于

$$n(p_x, p_y, p_z)dp_xdp_ydp_z = [n_c/(2\pi m^*kT)^{3/2}]e^{-p^2/2m^*kT}dp_xdp_ydp_z \tag{12-28}$$

采用与金属热电子发射相同的推証,我們便可写出发射电流密度,

$$I = \frac{en_c}{(2\pi m^*kT)^{3/2}}\iiint(p_x/m^*)e^{-p^2/2m^*kT}dp_xdp_ydp_z \tag{12-29}$$

p_y 和 p_z 的积分是在 $\pm\infty$ 之間; p_x 的积分是从 p_{x_0} 到 ∞. 于是給出

$$I = \frac{en_c}{(2\pi m^* kT)^{3/2}} 2\pi m^* k^2 T^2 e^{-\chi/kT} \qquad (12\text{-}30)$$

本征半导体及杂质半导体的 n_c 値是由（12–13）給定的．将 n_c 代入，最后得，

$$I = (4\pi m^* e k^2 T^2/h^3) e^{-\phi/kT} \qquad (12\text{-}31)$$

如图 12–7 所示，此处功函数 ϕ 表示費米能級与眞空能級之間的能量差．我們看到，若将传导电子的有效質量用自由电子的質量来代替，則（12–31）变得与（12–26）全同．値得指出的是，根据（12–30）热电子发射比例于 n_c，卽是，发射电流密度与物質的电导率是有联系的．

12–6．半导体中电子气的簡并化

在前节中曾經假定，費米能級是在导带底以下至少几个 kT 处．在这种情况下，导带中的电子近似地服从玻耳兹曼统计，卽是，电子气为非簡并的．不过，在某些情况中，費米能級可以进入导带，而导带中的电子气可以变成是簡并的．根据前面的討論可以清楚地看出，对这种情况有利的条件，有如下的几种情况：

（i）相当高的施主密度（$\sim 10^{19}$ 厘米$^{-3}$）．

（ii）較小的施主电离能．

（iii）在导带底附近的态密度較低，卽电子的有效質量較小（参看 10–9 节）．

若这些条件得到满足时，則費米能級将如图 12–5 中虛曲綫 3 所表明的方式随温度而改变．当 T 从絕对零度往上升时，施主开始电离；由于态密度較低的結果，則导带中能量較低的态将被完全填满．于是相对于导带底費米能級的位置将由（9–9）給定，

$$E_F = (h^2/2m_e^*)(3n_c/8\pi)^{2/3}$$

此处 n_c 为导带中的电子密度．只要 $E_F \gg kT$，电子气就是簡并的．很清楚，当电子的有效質量減小时，便可在較低的电子密度处发生簡并．当 T 进一步增加时，簡并卽被消除而費米能級又重新

离开导带。

一般认为在包含施主能級浓度約为 10^{18} 厘米$^{-3}$ 的 InSb 之中就发生此处所描繪的情况;在这种情况下,传导电子的有效质量可能只有 $m/30$ 左右.

参 考 文 献

J. S. Blakemore, "Carrier Concentrations and Fermi Levels in Semiconductors," *Elec. Commun.*, June 1952, pp. 131—153.

R. A. Hurner, E. S. Rittner, and F. K. DuPré, "Fermi Levels in Semiconductors," *Philips Research Repts.*, **5**, 188 (1950).

F. Seitz, *The Modern Theory of Solids,* McGraw-Hill, New York, 1940, pp. 186ff.

W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors,* Van Nostrand, New York, 1950.

习 題

12-1. 参考在 12-2 节和 12-3 节中讨论过的问题,考虑下列反应:

$$\text{价带中的电子} \rightleftarrows \text{导带中的电子} + \text{价带中的空穴}$$

利用如在化学反应中用过的质量作用定律,証明传导电子的平衡浓度比例于 $\exp(-E_g/2kT)$.

12-2. 参考在 12-4 节中讨论过的问题,考虑下列反应:

$$\text{束缚电子} \rightleftarrows \text{自由电子} + \text{空着的施主}$$

利用质量作用定律答复下列问题:

(a) 假定在 $T=0$ 时,所有施主能级都已填满,証明自由电子的密度比例于 $n_d^{1/2}\exp(-\Delta E/2kT)$.

(b) 假定在 $T=0$ 时,只有一部分施主能级被占据,証明自由电子的密度比例于 $Z_i\exp(-\Delta E/kT)$,此处 Z_i 为杂质能级密度,ΔE 为施主能级的电离能.

12-3. 对于禁带宽度为 1 电子伏的本征半导体,若 $m_h^*=5m_e^*$,计算在 $T=0$ 及 $T=300°$ 时的费米能级的位置. 并且,计算在 $T=300°$ 及 $T=600°$ 时,自由电子的密度及空穴的密度.

12-4. 假定导带中的电子具有麦克斯韦型的速度分布,推出表达式

(12–28)。

12–5．假定在价带以上每单位体积内有 n_a 个受主能级，对费米能级以及价带中的自由空穴密度与温度的函数关系各推出一个表达式。

12–6．若 $n_c = 10^{18}$ 厘米$^{-3}$及 $m_e^* = m/30$，粗略说来在什么温度范围以内导带中的电子气是简并的？将此结果与自由电子的情况作比较。

12–7．若半导体中的费米能级是在导带底以下大于几个 kT 处，并且在价带顶以上大于几个 kT 处，証明每立方厘米中自由电子数及自由空穴数的乘积由下式给定

$$n_e n_h = 2.33\times10^{31}T^3e^{-E_g/kT}$$

此处 E_g 为禁带宽度。注意，只要满足了对费米能级所限制的条件，则无论在禁带中是否存在着施主或受主，结果都是这样。

12–8．考虑一种在 $T=0$ 时为绝缘体的晶体；晶体里每立方厘米中包含有 N_d 个施主能级，在 $T=0$ 时它们全被占据了；以及 N_t 个电子陷阱(陷阱在施主能级之上)，它们在 $T=0$ 时全空着。详细讨论在温度 T 时的电子分布，以及在特殊情况下适用的各种近似。

第十三章 非极化半导体

13-1. 引 論

半导体以一种(与电子、或空穴、或两者的运动相联系的)电导率为特征,这种电导率一方面比金属的要小得多,另一方面,比"絕緣体"的又大得多. 而且,与金属在正常温度下的行为不同,半导体的电导率随温度的增加而增加. 在半导体中每单位体积的載流子数一般比每单位体积的原子数要少得多. 例如,若固体中在通常填滿了的最高的带与导带之間的禁带寬度很小、即为一个电子伏的数量級时,就会出現这种情况. 在絕对零度时这种固体为一絕緣体,当温度升高后,如在前章中所解释过的一样,自由电子的密度和空穴的密度将增加. 在这种情况中,自由电子的密度与自由空穴的密度相等,我們称之为本征半导体;这些特性便是表征固体本身的特性. 不含杂質时为良絕緣体的固体也可能显示半导体的性質,那就是說,若这种固体含有杂質,它們或者对导带供給自由电子(施主)或者对上滿带供給空穴(受主);在这种情况下便称之为非本征半导体或杂質半导体. 自然,杂質电导性可以与固体的本征半导体特性迭加在一起.

在表 13-1 中,由画綫所包围的面积中出现的那些元素为半导

表 13-1. 在元素周期表中第 3, 4, 5, 6, 7 行的A族元素

IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
B	C	N	O	F
Al	Si	P	S	Cl
Ga	Ge	As	Se	Br
In	Sn	Sb	Te	I
Tl	Pb	Bi	Po	At

体元素；这个表包括周期表中几个行的A族元素．在这些元素中的硅和锗，由于在技术领域中，特别是在晶体二极管和晶体管中的巨大重要性，受到了很大的重视．本章将主要討論 Si 和 Ge 的性质；有关这个課題的文献已非常繁多，以致这里的討論必然是很不完全的．在赛茨和特恩布耳所主編的"固体物理"[F. Seitz and D. Turnbull (eds), *Solid State Physics*, Academic Press, New York, 1955, Volume 1] 中，有范緒云 (H. Y. Fan) 所写的一篇綜論，包括了一直到 1955 年年初的新結果．

近来对由表 13-1 中第三行和第五行元素所組成的金属間化合物，已开始作广泛的研究；在本章的末节将对此作簡短的討論．

在主要为离子型結合的半导体盐类中，对含有色心的碱金属卤化物研究得最彻底；到第十五章我們要回头来討論这些化合物．

13-2. 四族元素的某些晶格性质

結构 金刚石，硅，锗和灰錫都具有如图13-1所示的金鋼石結构．每个原子都由占据在一个四面体角点上的其它四个原子所包围，并由电子对鍵把这个原子与它們結合．可以用一个 f.c.c. 点陣来描写这种結构，其中每个格点相当于两个原子，一个在 (0, 0, 0) 而另一个在 (1/4, 1/4, 1/4)．这些元素的自由原子具有一种外层电子組态，其中有两个电子在 s 态而另外两个则在 p 态．在固态中，

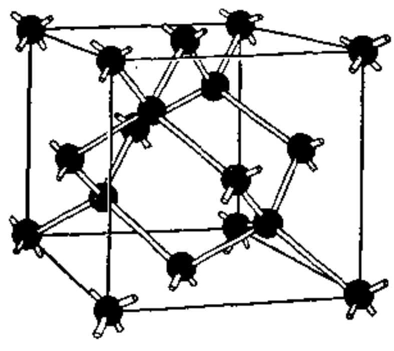


图 13-1. 显示出四面体鍵組态的金刚石晶体結构．[取自 W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*, Van Nostrand, New York, 1950]

每个原子中总个数为四的外层电子刚好足够与其它四个原子形成电子对鍵；在这种組态中的 s 和 p 波函数，形成杂化波函数，产生

四个相等的化学鍵，任意两者之間的夹角近似为 109°[1]. 可以将这种类型的共价結合与例如在碱金属卤化物晶体中的离子鍵比較；在离子鍵中，粒子是帶电的，而且围繞一个給定离子的場是球形对称的，这就是說，主要是几何的原因引起对配位数的限制. 利用一个二維的示意图，我們将得到一种如图 13-2 所示的电子分布.

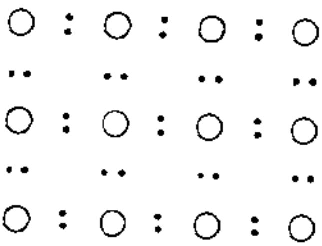


图 13-2. 金刚石结构中的电子分布，标出了电子对鍵的二維示意图.

我們預期，参加电子对鍵的电子是結合得相当紧的，即是，要有一定量的能量才能使它們能够自由地在晶体中运动. 这与如下事实是吻合的：即在非常低的温度下这些元素是絕緣体. 利用能帶图来說，这就意味着在絕对零度时的电子分布是：有一些能帶是完全填满的，而較高的能帶則是完全空着的.

物理常数　分析一下这些元素的某些物理性质，如何以一种有規律的方式随它們在周期表中的位置而改变，是有意义的. 当原子序数增加时，原子間距也将增加；即是，結合力减弱了些，故固体变得“軟了些”. 在表 13-2 中給出了金鋼石，硅，和鍺的一些物理常数来說明这一点. 各元素的晶格参量 a (f.c.c. 晶格的边长)按照上述的顺序递增，而弹性常数，熔点，德拜温度以及禁帶寬度則按上述顺序递减. 定性說来，可以根据原子之間的化学鍵的相对强度来解释这种規律性. 同时也观察到，介电常数按 C, Si, Ge 的顺序而增加；在很大程度上这是由于每个原子中的电子数增加了，以致产生了一种較大的极化率. 对于表 13-2 中所給的各量应作一些說明：Si 和 Ge 的晶格常数是斯特奥曼尼斯和阿卡在 20℃ 根据 X 射綫的衍射数据获得的；这些作者在 10℃ 和 50℃ 之間測量

1) 参看 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2nd ed.. Cornell University Press, Ithaca, 1945, p. 81.

的膨胀系数,对 Si 和 Ge 分别为每度 4.15×10^{-6} 和 5.92×10^{-6}[2]。上面所給的介电常数 ϵ 是根据在光学范围对折射率的測量以及在微波范围对介电常数的测量获得的[3]. Si 和 Ge 的德拜温度是根据基桑和珀耳門在 4°K 以下对比热的测量获得的[4]; 在这种温度范围內晶格比热与 T^3 成比例,可以根据公式(2-37)算出 θ_D. Si 和 Ge 中的禁带寬度并非一具有明确定义的量,因为在这些元素的能带結构中有着一些特殊之处;我們将在 13-6 节中回来談这个问题. 表中所給的值是根据本征区的电荷載流子密度推算出来的. 弹性常数是从测量弹性波的传播速度获得的[5].

表 13-2.　金鋼石、硅和鍺的一些物理常数

(关于细节参看正文)

	a (埃)	熔点 (℃)	ϵ	θ_D (°K)	E 禁帯 (电子伏)	C_{11}	C_{12}	C_{44} (10^{12} 达因/厘米)
C	3.561	3550	5.7	1800	~7	9.2	3.9	4.3
Si	5.43086	1420	12	658	1.21	1.674	0.652	0.796
Ge	5.65748	936	16	362	0.785	1.298	0.488	0.673

杂质的影响　最有意义的事实是,可以用外来元素使 Si 和 Ge “掺杂”. 例如,皮尔逊和巴丁証明硼和磷在 Si 中形成替代式固溶体[6]. 其証据是,Si 的晶格常数随这些元素的浓度增加而减小(Si, B, P 的原子半径分别为 1.17, 0.89 和 1.1 埃). 若溶质原子是以填隙式掺入时,則 Si 的晶格常数就应該有所增加. 于是,考虑一个磷原子占据 Si 在正常状态所占据的位置. 这个磷原子具有五

2) M. E. Straumanis and E. Z. Aka, *J. Appl. Phys.*, **23**, 330 (1952).

3) 参看,例如, K. Lark-Horovitz and K. W. Meissner, *Phys. Rev.*, **76**, 1530 (1949); W. C. Dunlap and R. L. Watters, *Phys. Rev.*, **92**, 1396 (1953).

4) P. H. Keesom and N. Pearlman, *Phys. Rev.*, **91**, 1347 (1953); N. Pearlman and P. H. Keesom, *Phys. Rev.*, **88**, 398 (1952).

5) W. L. Bond, W. P. Mason, H. J. McSkimin, K. M. Olsen, and G. K. Teal, *Phys. Rev.*, **78**, 176 (1950); H. J. McSkimin, W. L. Bond, E. Buehler, and G. K. Teal, *Phys. Rev.*, **83**, 1080 (1951).

6) G. L. Pearson and J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **75**, 865 (1949); 以及 F. H. Horn, *Phys. Rev.*, **97**, 1521 (1955).

个外层电子，比与四个最近隣形成电子对所需要的电子数多了一个．其結果是,对这个多余电子的結合力要相对地弱一些,于是只要有一較小的能量卽可使此电子自由．利用能带图来說这意味着,磷和其它的五价原子将在靠近导带处产生施主能級．

使这个磷原子电离所需要的能量，卽施主能級和导带底之間的能量差，可以按照貝特的建議对其数量級作出估計如下：可以将这个磷原子中多余的电子描繪成为在一个单正电荷的場里运动的电子,卽与氫原子的問題有些类似[7]．不过，这个多余的电子以及这个正电荷是处在介电常数相当高的媒质之中(参看表 13-2)．結果是,其軌道半径包括了若干个原子间距,結合能也就很小．事实上,若我們采用簡单的波尔图画来作估計,加上考虑到介电常数 ϵ 和有效質量 m^* 的修正，則我們得到基态的半径和能量分別为

$$r = \epsilon\hbar^2/m^*e^2 \quad 及 \quad E_d = -m^*e^4/2\hbar^2\epsilon^2 \qquad (13\text{-}1)$$

能量 E_d 是相对于电离連續譜的底部、卽相对于导带的底部測量的．暂且假定有效質量 m^* 与自由电子的質量相等,便得

	ϵ	r	E_d(玻尔图画)	E_d(实验)
Si	12	6.4埃	−0.09电子伏	−0.05
Ge	16	8.5埃	−0.05电子伏	−0.01

最后一行給出了在以 P, As 或 Sb 摻杂时施主能級的电离能的实驗值[8]．由基鉄耳和米切耳对施主能級所作的詳細計算給出，鍺中的低限为 0.009 电子伏和硅中的低限为 0.03 电子伏，与实驗值吻合得很好[9]．这些計算利用了近来由迴旋共振实驗所显示的有关 $E(k)$ 面的知識(参看 13-6 节)．

硅和鍺也可以用三价元素如 B, Al, Ga 和 In 来摻杂．在这些情况中，摻杂原子所含有的电子数比四个电子对鍵所要求的少了

7) G. Wannier, *Phys. Rev.*, **52**, 191 (1937); 同时参看 G. F. Koster and J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **95**, 1167 (1954); **96**, 1208 (1954).

8) J. A. Burton, *Physica*, **20**, 845 (1954).

9) C. Kittel and A. H. Mitchell, *Phys. Rev.* **96**, 1488 (1954).

一个电子．于是每加入一个三价原子将在略高于价带处产生一个空着的电子能級．这些能級为受主能級，因为若把一个电子从满带中热激发，它們就能把这个电子收容．可以把这个受主能級当作是一个围繞着这个杂质原子画出一个波尔軌道的空穴；其結合能与施主的結合能近似相等．在这种图画中，使这种受主能級电离相当于把一个价电子激发到一个空穴中去．在能带图中，电子向上而空穴向下激发(参看图 13-3)．

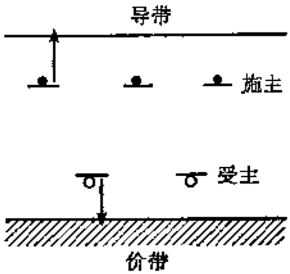


图 13-3．施主及受主能级的能级图．

据上所述，显然使施主能級 (P, As, Sb) 电离将在导带中产生电子，使受主能級 (B, Al, Ga, Sn) 电离则在价带中产生空穴的电导率．在鍺中，在室温时差不多所有的施主或受主能級都已电离，因为 $kT \simeq 0.025$ 电子伏，这比施主电子及受主空穴的結合能都要大．同时，如从图 13-4[10] 中可以看出的一样，电离能随浓度的增加而减小．所以，即令是在低温，电离化了的施主或受主可以占相当大的一个分数．

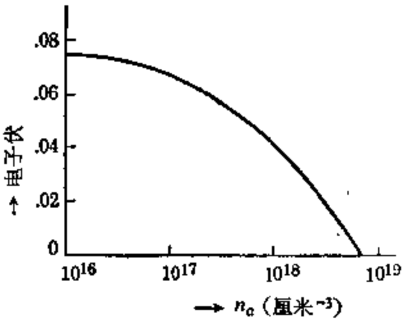


图 13-4．Si 中受主能级的电离能与受主浓度 n_a 的函数关系．[取自 Pearson and Bardeen, 参考 10)]

晶体生长　把一块籽晶与熔体接触，然后将籽晶慢慢拉出，便

10) 关于 p 型 Si，参看 G. L. Pearson and J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **75**, 865 (1949)；关于 n 型 Ge 参看 P. P. Debye and E. M. Conwell, *Phys. Rev.*, **93**, 693 (1954).

可获得掺了杂的或未掺杂的硅和鍺的单晶体[11]. 在如此获得的晶体中,某种特殊杂質的浓度是由这种杂質的分凝系数决定的;分凝系数的定义是,在热平衡时这种杂質在固相中的浓度与液相中的浓度之比. 在鍺中,除硼以外,大多数杂質的分凝系数都 ≪ 1, 硼的分凝系数大于 1. 所以,一般說来,在晶体拉出过程中熔体中的杂質浓度显然将增加,所以杂質最后在晶体的末端集中. 根据这个原則产生了所謂的区域熔化技术,利用这种技术就可以获得高純度的晶体:若把一个加热綫圈沿着一晶体慢慢移动,则杂質就被扫向晶体的一端,显然这种步驟可以重复許多次[12]. 用这种方法現在可以制出 Ge 和 Si 的单晶体,具有的杂質浓度小到 10^{10} 分之一或 10^9 分之一,至少若我們把电阻率当作是純度的一种测量时是这样. 与此相联系应該提到的是,利用所謂浮带区熔的技术可以避免使用坩堝以及从坩堝材料所引起的沾染[13]. 在这种技术中,我們利用感应加热使一条多晶物質(使之固定在垂直的位置)中的一节熔化. 物質的一端与一单晶的籽晶接触,熔化区从这一端慢慢移到另一端,使多晶物質再結晶.

杂質的扩散 我們已在上面提到过,在 Si 和 Ge 中用周期表中的第三族和第五族元素来掺杂时,据信这些物質是以替代型的方式滲入晶格的. 这种意見为如下的事实所支持,即这些元素的扩散系数与自扩散系数处于相同的范围以內,这就是說,这些元素可能是利用一种空位机制来扩散的[14]. 但是,有一些特殊的例外,譬如,銅,鎳和鋰. 它們在 Si 和 Ge 中的扩散系数是非常大的(在 700° 或 800℃ 的温度 $\sim 10^{-5}$ 厘米^2/秒),看起来在这些情况中的扩散过程很可能涉及填隙原子的移动. 据信銅是以正离子的形

11) G. K. Teal and J. B. Little, *Phys. Rev.*, **78**, 647 (1950) 同时参看 G. K. Teal and E. Buehler, *Phys. Rev.*, **87**, 190 (1952).

12) W. G. Pfann, *J. Metals*, **4**, 747 (1952); W. G. Pfann and K. M. Olsen, *Phys. Rev.*, **89**, 322 (1953).

13) P. H. Keck and M. J. E. Golay, *Phys. Rev.* **89**, 1297 (1953).

14) 参看,例如, H. Letaw, L. M. Slifkin and W. M. Portnoy, *Phys. Rev.* **93**, 892 (1954); W. C. Dunlap, *Phys. Rev.*, **94**, 1531 (1954).

式在鍺中迁移的[15]. 有可靠的証据説明，在正常温度时，銅的作用有如电子的受主，即是，它应該带有負电荷.

晶格缺陷的影响 若用高能粒子輻照一块摻有施主杂質的鍺晶体，开始时鍺的电导率将減小. 若以足够大的粒子流量作进一步輻照后，上述半导体可从 n 型(电子載流子)轉变为 p 型(空穴載流子)，然后电导率将增加. 显然与这样的輻照效应相联系的是，在晶格中形成了空格点和填隙原子；事实上，若将晶体退火，就能基本上消除上述的变化. 虽然对解释輻照效应的某些細节，尙未作出定論，但是填隙原子相当于施主能級而空位則相当于受主能級，并非是不可能的.

由硅和鍺的范性形变所产生的位錯，对电导率也有显著影响. 例如，在 n 型 Ge 中的范性形变使电导率減小，即形变引进了受主能级[16]. 肖克莱和黎德認为这种受主能級的物理图画是这样的：在这些晶体的{111}平面中沿〈110〉方向产生了滑移，与刃型位錯相伴的多余的原子形成一个半平面，因为在这一排原子的一边沒有最近邻，故这个半平面将产生一排"悬垂"鍵. 一个与这样的悬垂鍵配对的电子不能象导带里的电子那样"自由"，所以相应的能級应該在导带底以下. 另一方面，这个电子对的結合又不如在两个相邻原子之間的一个正常电子对鍵的結合那样強，即是，与悬垂鍵相联系的能級应在满带以上. 結果，一个刃型位錯相当于禁带范围内的一排受主能級. 关于这个模型在这些物質的电学性質方面的含意，讀者可以参考黎德在連續三篇文章中的詳細討論[17].

13-3. 具有一种电荷載流子的半导体的电导率及霍耳效应

在討論 Si 和 Ge 的电学性質以前，应該对半导体的电导率及

15) C. S. Fuller, J. D. Struthers, J. A. Ditzenberger, and K. B. Wolfstirn, *Phys. Rev.*, **93**, 1182 (1954); F. van der Maesen and J. A. Brenkman, *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 229 (1955).

16) C. J. Gallagher, *Phys. Rev.*, **88**, 721 (1952).

17) W. T. Read, *Phil. Mag.*, **45**, 775 (1954); **45**, 1119 (1954); **46**, 111 (1955).

霍耳效应作一些說明．在本节中我們将限于討論具有一种电荷載流子的情况．这样一种物質的电导率由下式給定：

$$\sigma = ne\mu, \tag{13-2}$$

此处 n 为載流子的密度，μ 为迁移率(每单位电場的漂移速度)．我們看到，对 $\sigma(T)$ 的測量只提供了乘积 $n(T)\mu(T)$ 的知識，一般說来，是不可能分别确定出这些量的．但我們若假定半导体的霍耳系数也是由适用于金属的公式給定的，则我們可得(参看 11-65)，

$$R_{\mathrm{H}} = 1/nec \text{ 和 } c\sigma R_{\mathrm{H}} = \mu \tag{13-3}$$

于是 $R_{\mathrm{H}}(T)$ 将提供有关 $n(T)$ 的知識，所以把对 R_{H} 和 σ 的測量連合使用，便能分别地决定出 n 和 μ．虽然这种类型的分析，的确适用于半导体，但对 R_{H} 的公式仍然有一些修正，这将在下面討論．同时，μ 与温度的相依关系是与金属不同的．

根据导带中的电子可以近似地看成是一个有效質量为 m^* 的自由电子的假設，在此我們可对 n 型材料給出一种簡单的理論；这假定意味着，动量空間中的等能面为球形面．现在已有大量的証据(参看 13-6 节)說明这是不正确的，但在許多情况中，这种簡单的理論与实驗仍然吻合得很好．同时也假定，在导带中的电子气是非簡并的，它具有麦克斯韦型的分布．

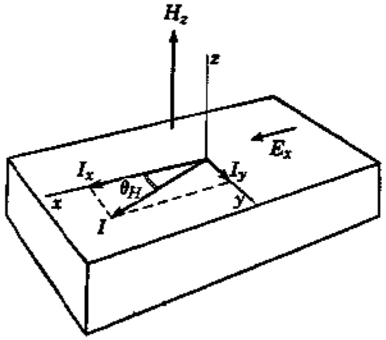


图 13-5． 說明霍耳效应；只是在将前后两个面连成通路后才有电流 I_y 流动；通常，并不连接这个通路，故沿 y 方向有一电場产生． 实际上电子流动的方向与电流矢量的方向相反．

作为一个例子，我們考虑一种半导体，其中的电流只由导带中的电子携带． 若如图 13-5 所示，对此物質加上一电場 E_x 和一磁場 H_z．則可用与金属中相同的方法，根据玻耳兹曼輸运方程获得沿 x 方向的电流密度 I_x．于是根据(11-28)便得

$$I_x = -\frac{e^2 E_x}{3}\int_0^\infty \frac{\partial F_0}{\partial E} v^2\tau(E)(8\pi/h^3)p^2dp \qquad (13\text{-}4)$$

假定弛豫时間 τ 只是电子能量的函数，与其运动的方向无关．現在就可容易地証明，費米函数 $F_0(E)$满足于关系式

$$-(\partial F_0/\partial E) = F_0(1-F_0)/kT \simeq F_0/kT \qquad (13\text{-}5)$$

只是当导带中电子的密度足够小以至于 $F_0 \ll 1$ 时，即是，假設此系統是非簡并时，最后的一个近似才适用．注意到 $8\pi p^2dpF_0/h^3$ 等于动量在 dp 范围內的电子数，于是得

$$I_x = \frac{ne^2E_x}{3kT}\langle v^2\tau\rangle = \sigma E_x = ne\mu E_x \qquad (13\text{-}6)$$

此处 $\langle v^2\tau\rangle$ 为 $v^2\tau(E)$ 对传导电子的麦克斯韦分布求得的平均値．因为 $3kT = m^*\langle v^2\rangle$，我們也可以将迁移率表示为

$$\mu = \frac{e}{m^*}\cdot\frac{\langle v^2\tau\rangle}{\langle v^2\rangle} \qquad (13\text{-}7)$$

注意，若 τ 与电子的速度无关，此式即簡化为 $\mu = e\tau/m^*$，如在 11-2 节討論过的簡单模型中所得結果一样．在下一节中我們将回轉来研究这个式子．

我们可以从下面的情况来討論霍耳效应：把图 13-5 中的前后两个面短路，使电流沿 y 方向流动．一个具有速度 v_x 的电子，在磁場 H_z 的作用下将沿 y 方向产生一个速度，使得

$$(\partial v_y/\partial t)_{H_z} = ev_xH_z/m^*c = \omega v_x \qquad (13\text{-}8)$$

同时，由于与晶格的碰撞，

$$(\partial v_y/\partial t)_{碰撞} = v_y/\tau$$

所以，在定态中，

$$v_y = ev_xH_z\tau/m^*c = \omega\tau v_x \qquad (13\text{-}9)$$

与此类似，将(13-4)中的被积函数乘以 $\omega\tau$，我們便得到沿 y 軸的电流．最后得到

$$I_y = (ne^2E_x\omega/3kT)\langle v^2\tau^2\rangle. \qquad (13\text{-}10)$$

所以，虽然是沿 x 方向加的电場，由于磁場的作用，合成的电流将具有 y 分量．事实上，定义一个霍耳角 θ_H 是方便的（参看图

13-5)，此处

$$\tan\theta_H \simeq \theta_H = I_y/I_x = \omega \frac{\langle v^2\tau^2\rangle}{\langle v^2\tau\rangle} \quad (13\text{-}11)$$

若并未使霍耳电极短路，则将产生一电場 E_y 来平衡磁場的影响．霍耳系数于是变成

$$R_H = E_y/I_xH_z = I_y/\sigma I_xH_z = \frac{1}{nec}\cdot\frac{\langle v^2\tau^2\rangle\langle v^2\rangle}{\langle v^2\tau\rangle^2} \quad (13\text{-}12)$$

此处代入了(13-6)中的 σ．注意，在上面的推导中载流子的符号是包含在 e 之中的；电子的 R_H 为負，空穴的 R_H 是正的．应該提到的是，我們通常引用类似于(13-3)的如下定义的霍耳迁移率 μ_H：

$$\mu_H = c\sigma R_H = \frac{e}{m^*c}\cdot\frac{\langle v^2\tau^2\rangle}{\langle v^2\tau\rangle} \quad (13\text{-}13)$$

将此式与由(13-7)所給的"正常的"迁移率比較，我們看到一般說来 μ_H 与 μ 是不相等的．

根据上面的討論，显然可以看出，在解释电导率及霍耳效应的数据中，弛豫时間 τ 起着主要的作用．一般說来弛豫时間决定于载流子与下列各种粒子之間的碰撞：

(i) 晶格振动；

(ii) 电离了的杂質；

(iii) 中性杂質，位錯，空格点和填隙原子．

13-4. 由不同散射过程所确定的迁移率及霍耳效应

(i) 由晶格振动所引起的散射　根据在非极化固体中，热激发电子与晶格振动相互作用的理論得到[18]：

(a) 散射是各向同性的；

(b) 平均自由程 Λ 与载流子的速度无关；

(c) 一直到数量級为 1°K 的温度，平均自由程反比于 T．

在 11-7 节中提到过的关于电子-声子相互作用的选择规则，

18) F. Seitz, *Phys. Rev.*, **73**, 549 (1948); J. Bardeen and W. Shockley, *Phys. Rev.*, **80**, 72 (1950).

在获得这些結論时起了主要的作用．在給定溫度下，根据（a）和（b），我們可以写出[19]

$$\tau = \Lambda/v \tag{13-14}$$

将 τ 代入前节的結果，剩下的只是把 v^n 型的量对麦克斯韦型分布求平均的簡单問题．所以若只有晶格散射，(13-7)和(13-13)給出

$$\mu = \frac{4}{3} e\Lambda/(2\pi mkT)^{1/2} \text{ 和 } \mu_{\rm H} = (3\pi/8)\mu \tag{13-15}$$

将此結果与（c）联合使用，我們就得到在这种情况下迁移率 μ 应比例于 $T^{-3/2}$ 的結論．巴丁和肖克莱根据他們对 Λ 的計算得到

$$\frac{e\tau}{m^*} = \mu = \frac{(8\pi)^{1/2}\hbar^4 C_{ll}}{3E_1^2 m^{*5/2}(kT)^{3/2}} = \text{常数 } T^{-3/2} \tag{13-16}$$

此处，C_{ll} 为平均的纵向弹性常数，E_1 为每单位膨胀时导带边的移动；可以忽略温度对这两个量的影响．对于空穴，E_1 表示每单位膨胀时价带边的移动．实驗指出，在鍺中 $E_1 \simeq 10$ 电子伏．利用德拜温度 θ，原子的質量 M 和单位体积中的原子数 N 可以把賽茨所得的公式写作[18]

$$\mu = \frac{2^{1/2} \times 6^{1/3}}{4\pi^{5/6}} \cdot \frac{N^{1/3} e\hbar^2 k^2 \theta^2 M}{m^{*5/2} C^2 (kT)^{3/2}} \tag{13-16a}$$

常数 C 具有能量的量綱，与巴丁-肖克莱公式中的 E_1 有相同的数量級；它是电子-声子相互作用的一种量度．单独由晶格散射所决定的迁移率，通常称为"晶格迁移率"．

包含一种或两种載流子的半导体，其晶格散射所引起的霍耳系数，分别由以下两式給定，

$$R_{\rm H} = \pm \frac{3\pi}{8nec} \text{ 和 } R_{\rm H} \frac{3\pi}{8ec} \cdot \frac{n_h\mu_h^2 - n_e\mu_e^2}{(n_h\mu_h + n_e\mu_e)^2} \tag{13-17}$$

这里，后一公式中的下标 e 和 h 分别指的是电子和空穴．两种載流子的电导率，显然等于 $(n_e e\mu_e + n_h e\mu_h)$．

（ii）离子散射起主导作用的情况　当电离施主浓度較高时，

19）关于碰撞时间、弛豫时间和散射角之間的关系比較表达式(11-11)．

如图 13-6 所表明的一样，电荷载流子将由于离子的存在而受到卢瑟福散射. 若假定离子是以一种有规律的方式在整个晶格中分布

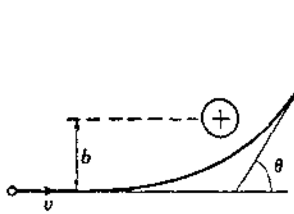


图 13-6. 电离施主对电子的卢瑟福散射. 可以证明，$\tan(\theta/2) = e^2/\epsilon m v^2 b$，此处 ϵ 为物质的介电常数.

的，则离子間的平均距离 a_i 便由 $a_i^3 = 1/N_i$ 所給定，此处 N_i 为单位体积中的离子数. 若 v 为一个电子的速度，则碰撞之間的平均自由时間便为 $\tau_c \simeq a_i/v$. 根据 (11-11)，一般說来弛豫时間由下式給定：

$$\tau = \tau_c/(1 - \langle \cos\beta \rangle)$$

式中 $\langle \cos\beta \rangle$ 为散射角余弦的平均值. 康韦耳和外斯科夫利用卢瑟福散射公式，算出了一个 τ 的近似表达式，其結果是

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} = \frac{\epsilon^2 m^* v^3}{2\pi N_i e^3}\left[\log\left(1 + \frac{\epsilon^2 m^{*2} v^4}{4e^4 N_i^{2/3}}\right)\right]^{-1} \quad (13\text{-}18)$$

式中 ϵ 为介电常数[20]. 可以看到，与晶格散射的 $T^{-3/2}$ 定律不同，在这样的散射中所获得的迁移率，近似地与 $T^{3/2}$ 成比例，已証明与离子散射相联系的霍耳系数及霍耳迁移率分别为[21]

$$R_H = \pm 1.93/nec \text{ 及 } \mu_H = 1.93\mu \quad (13\text{-}19)$$

(iii) 中性杂質散射　中性杂質对电荷载流子的散射非常类似于氫原子对电子的散射. 所以，厄京索适当地修改了后一理論，对

20) E. M. Conwell and V. F. Weisskopf, *Phys. Rev.*, **77**, 388 (1950); 同时参看 W. Shockley, *Electrons, and Holes*, Van Nostrand, New York, 1950, pp 258 ff.; 关于量子力学的处理，参看 H. Brooks, *Phys. Rev.*, **83**, 879 (1951).

21) W. Shockley, *op. cit.*, p. 279.

单独由这类散射所引起的迁移率作了計算[22]. 他証明

$$e\tau/m^* = \mu = \frac{m^* e^3}{20N\epsilon\hbar^3} \qquad (13-20)$$

此处N为中性杂质的密度,而 ϵ 为介电常数. 在此情况中弛豫时間与速度无关,如从(13-12)可以容易看出的一样,霍耳系数与金属的霍耳系数相同,即是,$R_H = \pm 1/nec$.

由于位錯使晶格产生了膨胀, 位錯也是对电荷載流子的一种散射中心. 根据德克斯特和賽茨的計算, 散射几率与每平方厘米上的位錯綫数成比例,同时也与温度 T 成比例[23].

通过电阻率的测量研究固体中的輻照效应时, 利用了空格点和填隙原子对电荷載流子的散射.

一般說来, 晶格散射、离子散射和中性杂質散射都是存在的. 因散射几率可直接相加,而每一种几率又比例于弛豫时間的倒数,于是可以根据下式得到具有給定速度的載流子的弛豫时間:

$$1/\tau = 1/\tau_{晶格} + 1/\tau_{离子} + 1/\tau_{中性} \qquad (13-21)$$

13-5. 与实驗的比較

皮尔孙和巴丁利用含有硼和磷的硅及硅的合金, 首先对四族元素的电学性質作了广泛的測量[24]. 在这些实驗中使用的是多晶物質. 以后,莫林和梅塔在 10°K 到 1100°K 温度范围內,对含有砷(n 型)和硼(p 型)的硅单晶体, 研究了电导率和霍耳效应[25]. 单晶体的迁移率比多晶物質的要大得多 (参看表 13-3). 德拜和康韦耳对含有砷的鍺晶体报道过类似的測量;这些測量包括从 11°K 到 300°K 之間的温度范围[26].

作为例子, 我們在图 13-7 和 13-8 中复制了德拜和康韦耳对

22) C. Erginsog, *Phys. Rev.*, **79**, 1013 (1950).
23) D. L. Dexter and F. Seitz, *Phys. Rev.*, **86**, 964 (1952).
24) G. L. Pearson and J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **75**, 865 (1949).
25) F. J. Morin and J. P. Maita, *Phys. Rev.*, **96**, 28 (1954).
26) P. P. Debye and E. M. Conwell, *Phys. Rev.*, **93**, 693 (1954).

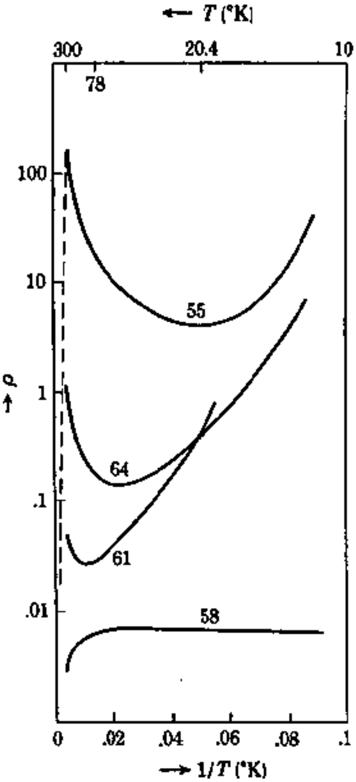


图 13-7. n 型鍺样品(砷掺杂)的电阻率与 T^{-1} 的函数关系,单位为欧姆厘米.[取自 Debye and Conwell, 参考 26]

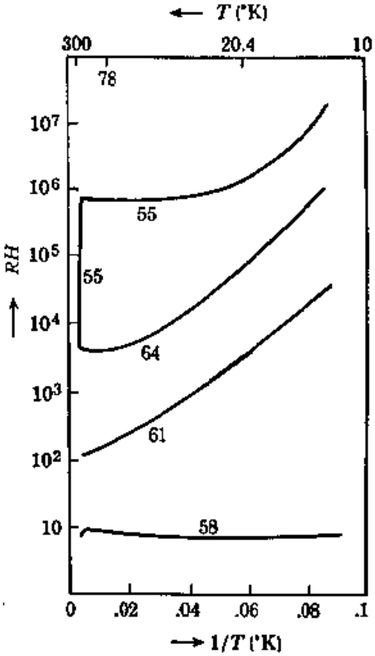


图 13-8. 砷掺杂鍺样品对 T^{-1} 的霍耳系数(厘米³/库伦);数字指的是与图 13-7 中相同的样品.[取自 Debye and Conwell, 参考 26]

一些样品所测量的电阻率和霍耳系数(他們实际上测量了 11 个样品). 在图 13-7 中用虛綫标明了本征电阻率. 样品 55 差不多是全純的,而样品 58 则含有足够多的砷,使导带中的电子气在大部分的温度范围内为簡并的. 其它样品的杂質密度在两者之間.

按照(13-13),可以根据关系式 $\mu_H = cR_H/\rho$ 获得霍耳迁移率;其結果示如图 13-9. 可以看到,差不多全純的样品 55 一直到最低的温度都极接近服从 $T^{-3/2}$ 定律. 其所以如此的理由是:对

表 13-3.　以厘米^{2}伏$^{-1}$秒$^{-1}$为单位的迁移率

	室　温	$\mu_{晶格}$(任意温度)
C(金钢石)电子(a)	900	
Si(多晶)电子	300	
Si(多晶)空穴	100	
Si(单晶)电子	1450	$4.0\times10^{9}T^{-2.6}$
Si(单晶)空穴	500	$2.5\times10^{8}T^{-2.3}$
Ge(单晶)电子	3600	$4.9\times10^{7}T^{-1.66}$
Ge(单晶)空穴	1700	$1.05\times10^{9}T^{-2.33}$
Sn(灰)电子(b)	3000	

(a) C. C. Klick and J. Maurer, *Phys. Rev.*, **81**, 124 (1951).
(b) G. Busch, I. Wieland and H. Zoller, *Helv. Phys. Acta*, **24**, 49 (1951)

于小杂质浓度情况，中性杂质散射和离子散射是可以忽略的．当杂质浓度增加时，到了低温，晶格振动的幅度变小了，作为散射中心的已电离施主变得重要起来．样品 61 含有足够多的已电离施主，以致 $\mu(T)$ 曲綫在低温时具有一个正的斜率．不过，在大多数样品中，斜率由于离子散射开始变得較平以后又重新变得較陡；这是因为电子在低温时又落回到施主能級，于是減小了离子散射的影响所引起的結果．

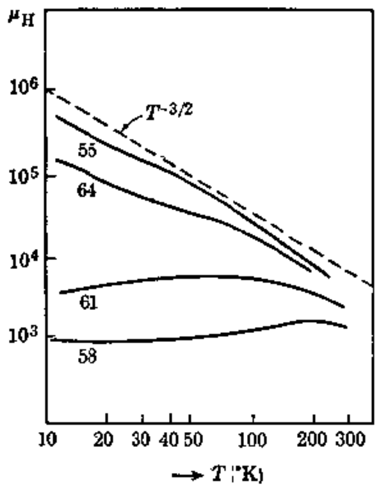


图 13-9.　一些用砷摻杂的鍺样品的霍耳迁移率与 T 的函数关系；样品号数与图 13-7 和 13-8 中所用者相同．[取自 Debye and Conwell, 参考 26]

对这些結果的定量分析指出，在晶格对电子的散射起主要作用的范围，电子的迁移率与 $T^{-1.64}$ 成比例，而不是与 $T^{-1.5}$ 成比例．实驗与簡单理論之間的这种偏离，可能部分

地是由于在动量空間的等能面不是球形面所致. 在 13-6 节中我們将回头来討論这一点. 莫林和梅塔在硅中观察到了类似的偏离. 在表 13-3 中对迁移率的数据給出了一个总結.

德拜和康韦耳根据他們的測量得出結論，与离子散射相联系的迁移率与 T 的某种冪数成比例，冪数在 1.0 和 1.5 之間，即是，比康韦耳-外斯科夫公式所預測的要慢一些. 若电子的有效質量約等于 $m/3$，則中性杂質散射的厄京索公式就能很好地与他們的数据吻合. 他們发現在他們的样品中位錯散射是可以忽略的.

13-6. 硅和鍺中的等能面和有效質量

在 13-3 节和 13-4 节中所发展的理論是以如下的假設为基础的，即可以用 $\hbar^2k^2/2m^*$ 来表示电子在接近于导带底的能量或空穴接近于价带頂的能量. 这意味着，在 k 空間的等能面为球面，以及 m^* 为一个与載流子运动方向无关的常数. 目前人們相信，上述理論与实驗之間的偏离至少有一部分是由于这种假設的不正确性所引起的. 所以不得不認为，根据电学性質間接計算出的有效質量是不可靠的. 測量磁場对单晶鍺的电阻率的影响也指出了这样的事实，等能面不能是球面[27].

若等能面是球面，則按(10-38)有效質量应为

$$m^* = \hbar^2/(d^2E/dk^2)$$

但是，若能量也与波矢量 $\boldsymbol{k}$ 的方向有关，則如在 10-4 节中提到过的一样，有效質量应为张量而不是标量. 若选取适当的坐标軸，則可将此张量对角化，便得沿三个主軸的有效質量为

$$m_i^* = \hbar^2/(d^2E(k)/dk_i^2), \quad \text{此处 } i = x, y, z \qquad (13\text{-}22)$$

例如，若沿 x 軸运动，則电子的行为就好象是一个有效質量为 $\hbar^2/(d^2E/dk_x^2)$ 的粒子，等等. 直到最近，只能用間接的方法，即从有 m^* 出現的輸运現象的实驗結果中获得有关有效質量的知識、也

27) G. L. Pearson and H. Suhl, *Phys. Rev.*, **83**, 768 (1951).

即是关于 k 空間等能面的曲率的实驗知識. 不过，电子和空穴的迴旋共振实驗使我們第一次有可能直接測量 m^* [28]. 在这样的实驗中，导带中的电子以及价带中的空穴，以一常磁場 H 为軸画出螺旋形軌道. 利用离心力与磁場的作用力相等，我們立即可得轉动角頻率 ω_c:

$$m^* v^2/r = \pm Hev/c \text{ 或 } \omega_c = \pm eH/m^* c \qquad (13\text{-}23)$$

此处 r 为軌道半径；正号或負号說明电子和空穴的相反的轉动方向. 对于垂直于靜磁場的射頻电場，共振吸收出現于射頻場的頻率等于 (13-23) 式所决定的頻率时. 显然，若对于 H 的不同方向(相对于晶軸) 測量 ω_c，則我們測量的主要是有效質量与方向的函数关系. 通常，我們采用具有常頻率的射頻場，然后改变 H 一直到观察到共振. 在图 13-10 中复制了当角頻率 $\omega_c \simeq 1.5 \times 10^{11}$ 每秒弧度时关于 4°K 的硅的一种典型結果. 可以利用一种圓偏振的射頻場，或者利用 n 型或 p 型材料而激发一种特殊的載流子来确定一个峯是属于电子的或者空穴的吸收峯. 綫寬度是由电子或空穴的弛豫时間 τ 决定的. 为了要获得清晰的共振峯，必须 $\omega_c \tau \gtrsim 1$. 所以載流子的平均自由程必須足够大使得在相継的碰撞之間他們在圓上至少已走过 1 弧度角. 因为在室温下，弛豫时間 τ 为 10^{-13} 或 10^{-14} 秒的数量級，故若我們采用頻率 $\omega_c \simeq 10^{11}$ 每秒弧度时，則必須选用高純度样品并在液体氮或液体氦的温度下工作.

因为不可能对这个課題作詳細的討論，在此提到一些在硅和鍺中所获得的結果也就够了[29]. 作为已获得的能带結构的一个例子，我們在图 13-11 中，給出硅的能量与〈100〉方向的波矢量的函

28) Dresselhaus, Kip, and Kittel, *Phys. Rev.*, **92**, 827 (1953); Lax, Zeiger, Dexter, and Rosenblum, *Phys. Rev.*, **93**, 1418 (1954); Dexter, Zeiger, and Lax, *Phys. Rev.*, **95**, 557 (1954).

29) 从迴旋共振实验所推导出来的 Si 和 Ge 的能带结构，至少有一部分已为 F. Herman, *Physica*, **20**, 801 (1954); *Phys. Rev.*, **95**, 847 (1954) 的理论研究所预测. 同时参看他在 *Proc. IRE*, **43**, 1703—1732 (固体电子学专辑) 中所写的一篇出色的综论.

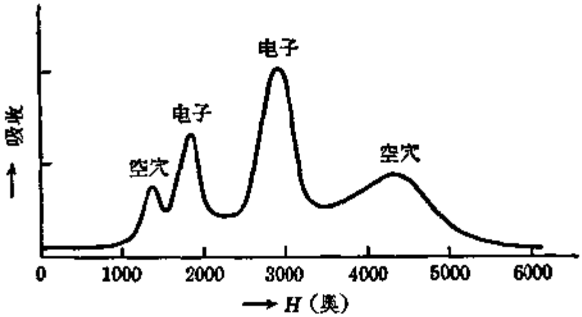


图 13-10. 硅在 4°K 和在 24,000 兆赫附近的典型迴旋共振吸收(任意单位); 靜磁場在 (110) 平面中与 [001] 轴成 30°. [取自 Dresselhaus, Kip, and Kittel, *Phys. Rev.*, **98**, 368 (1955)]

数关系. 可以看到,导带中能量的极小点不是在 $\boldsymbol{k}=0$ 处,而是在 ⟨100⟩ 軸的某处, 总共有六个极小点. 在这些极小点的附近,等能面为拉长了的旋轉橢圓体. 在鍺的导带中沿 ⟨111⟩ 軸出現了类似的极小点. 选取这些极小点之一为原点, 便可用形式如下的表达式来表示等能面

$$E(\boldsymbol{k})=\hbar^2\left(\frac{k_x^2+k_y^2}{2m_t}+\frac{k_z^2}{2m_l}\right) \tag{13-24}$$

此处, m_t 和 m_l 分别称作电子的横向和縱向有效質量. 对 Si 和 Ge 在 4°K 的迴旋共振得到了下列的結果:

硅: $m_t=0.19m;\quad m_l=0.98m$

鍺: $m_t=0.082m;\quad m_l=1.57m$

此处 m 为自由电子的質量.

根据迴旋共振实验的結果, 在硅和鍺的价带中能量的极大点都出現在 $\boldsymbol{k}=0$ 处;而且,这个极大値为在 $\boldsymbol{k}=0$ 处相遇的两个带所共有. 在 $\boldsymbol{k}=0$ 附近这两个带的等能面是扭曲了的,并由下式給定

$$E(\boldsymbol{k})=-\frac{\hbar^2}{2m}\left[Ak^2\pm\sqrt{B^2k^4+C^2(k_x^2k_y^2+k_y^2k_z^2+k_z^2k_x^2)}\right], \tag{13-25}$$

此处 A, B 和 C 为常数. 这里的負根和正根分别相当于最高的

(V_1)和次最高的(V_2)价带．若用球体来作扭曲面的近似，则根据实验值 A, B 和 C 可以决定两个带中的空穴的平均質量．在这种近似上，我們得到：

$$硅：m^*_{V_1} = 0.49m; \quad m^*_{V_2} = 0.16m$$

$$鍺：m^*_{V_1} = 0.28m; \quad m^*_{V_2} = 0.044m.$$

我們应該在此指出的是，这些晶体中的自旋-軌道分裂理論指出了(13-25)的形式[30]．

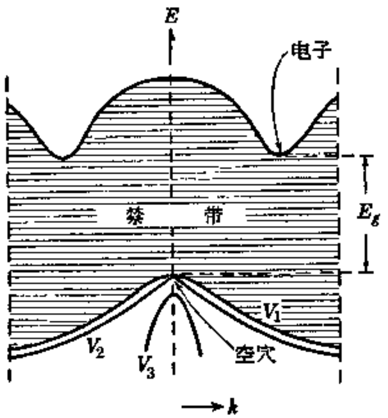


图 13-11．沿⟨100⟩轴方向硅的能带结构的示意图．[取自 F. Herman, *Proc. IRE*, **43**, 1703 (1955)]

从图 13-11 可以看到，存在着第三个价带 V_3，它是由于自旋-軌道的相互作用而与 V_1 和 V_2 带分开的．带 V_3 的极大点略比另外两个带的极大点低一些．在 V_3 带最高点的附近，等能面是球形的；有效質量为：

$$硅：m^*_{V_3} = 0.24m$$

$$鍺：m^*_{V_3} = 0.077m.$$

V_3 带頂与 V_1 和 V_2 带共有的极大点之間的能量差，估計在硅中为 0.035 电子伏，而在 Ge 中则为 0.28 电子伏．显然，V_3 和 V_1, V_2 带中的相对空穴占据数为温度的函数．

禁带寬度 有关从上述禁带寬度的概念及实驗的测定所得結論，在此可作一些說明．当一个电子从价带热激发到导带，电子就吸收一个声子．这种过程必須受与动量和能量守恆相当的选择规则所支配：

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{k}' &= \boldsymbol{k} + \boldsymbol{q} + 2\pi \boldsymbol{n} \\ E(\boldsymbol{k}') &= E(\boldsymbol{k}) + \hbar\omega_q \end{aligned}\right\} \qquad (13\text{-}26)$$

30) G. Dresselhaus, A. F. Kip, and C. Kittel, *Phys. Rev.*, **95**, 568 (1954); **98**, 368 (1955); R. J. Elliott, *Phys. Rev.*, **96**, 266 (1954); **96**, 280 (1954).

此处 $\boldsymbol{k}'$ 和 $\boldsymbol{k}$ 分别代表这个电子的最后以及起始时的波矢量；$\boldsymbol{q}$ 为被吸收的声子的波矢量，$\hbar\omega_q$ 为声子的能量；$\boldsymbol{n}$ 为倒晶格中的一个矢量，而在（13-26）中的 $2\pi\boldsymbol{n}$ 則保証 $\boldsymbol{k}'$ 是在簡約区以內. 将一个电子"最便宜地"从价带热激发到导带，显然涉及一个能量为 $\hbar\omega_q=E_g$ 的声子，此处 E_g 为价带中最高的电子能級与导带中最低能級之間的能量差（參看图 13-11）. 故从載流子浓度随温度的改变可以获得 E_g. 我們应該在此指出，E_g 本身也是温度的函数（由于晶格膨胀所产生的結果）.

在諸如 Si 和 Ge 的物质中，用光激发使电子从价带到了导带，若测定其长波閾，訌我們現在考虑所測量的是什么. 若我們把光激发过程当作是一个具有波矢量 $\boldsymbol{k}$ 的电子和一个具有波矢量 $\boldsymbol{\sigma}$ 的声子之間的碰撞，选择規律就要求：

$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{\sigma} \quad 以及 \quad E(\boldsymbol{k}') = E(\boldsymbol{k}) + h\nu \qquad (13\text{-}27)$$

此处 $h\nu$ 为光子的能量. 現在，因为与紅外光或可見光的光子相当的波长比一个晶格常数大得多. 那末一般說来与电子的波矢量 $\boldsymbol{k}$ 比較 $\boldsymbol{\sigma}$ 就可以被忽略. 換句話說，因为此时我們具有 $\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}$，在簡約区的图画中这种跃迁将以"竖直地方式"出現. 从图 13-11 显然可以看出，因为导带的极小点与价带的极大点出現在不同的 $\boldsymbol{k}$ 值处，故"最便宜"的竖直跃迁所涉及的能量总比 E_g 大. 換句話說，光学的能閾应比 E_g 大. 但是，所观察到的光子能閾很接近于根据載流子浓度随温度的变化所决定的禁带寬度. 所以，霍耳、巴丁和布拉特曾建議，认为所观察到的光学能閾是由一种非直接跃迁或非竖直跃迁所决定的，在这种跃迁中电子在吸收一个光子的同时将吸收或放射一个声子[31]. 在这种情况下，在一个光子跃迁中的动量和能量守恆定律为：

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{k}' &= \boldsymbol{k} + \boldsymbol{\sigma} \pm \boldsymbol{q} + 2\pi\boldsymbol{n} \simeq \boldsymbol{k} \pm \boldsymbol{q} + 2\pi\boldsymbol{n}\\ E(\boldsymbol{k}') &= E(\boldsymbol{k}) + h\nu \pm \hbar\omega_q\end{aligned}\right\} \qquad (13\text{-}28)$$

31) L. H. Hall, J. Bardeen, and F. J. Blatt, *Phys. Rev.*, **95**, 559 (1954).

此处各符号具有与前面相同的含义．故声子动量 $\boldsymbol{q}$ 的存在使非竖直跃迁变成可能．符号＋和－分别表示吸收和发射一个声子．認識到这样的事实是有意义的，即在很低的温度时，存在的声子数較少，以致吸收一个声子变成不大可能．故在 $T=0$ 时我們将得到一个光学閾頻率 ν_t，使得

$$h\nu_t = E_{\text{間隙}} + \hbar\omega_q$$

然而在高温时，存在着足够多的声子，光学跃迁变成可能，使得在閾頻率 ν_t 处，

$$h\nu_t = E_{\text{間隙}} - \hbar\omega_q$$

换句話說，光子的閾頻率将随温度而改变．

輸运現象　显然，上面关于能带結构的結果对电导率、霍耳效应、磁阻及紅外吸收等等的理論有着重要的意义．事实上，推导出来的这种能带图以及有效質量参量的数值，与对 n 型鍺和硅的磁阻測量是吻合的[32]．也可以利用这种非各向同性的質量来解释迁移率与 $T^{-1.5}$ 定律的偏离．

紅外吸收　关于 Ge 和 Si 中载流子的紅外吸收，可在此作一些說明．暂且考虑一个具有各向同性質量 m^* 的载流子，在一个电磁場的影响之下．假定电場是沿 x 方向并假定磁場可以忽略．于是载流子的速度分量 v_x 便将按照下式随温度而改变，

$$\frac{dv_x}{dt} = (\partial v_x/\partial t)_{\text{場}} + (\partial v_x/\partial t)_{\text{碰}} = (e/m^*)E_0 e^{i\omega t} - v_x/\tau$$

这个方程的定态解为

$$v_x = (e\tau/m^*)E_0 e^{i\omega t}\frac{1}{1+i\omega t} \tag{13-29}$$

只要是場的角頻率 $\omega \ll 1/\tau$，則 v_x 的改变将与外場同相，同时对于每单位体积中包含着 N 个载流子的物質而言，其电导率便等于

32) S. Meiboom and B. Abeles, *Phys. Rev.*, **95**, 31 (1954); I. Estermann and A. Foner, *Phys. Rev.*, **79**, 365 (1950); G. L. Pearson and C. Herring, *Physica*, **20**, 975 (1954).

静态电导率 σ_0，此处

$$\sigma_0 = Nev_x/E_x = Ne^2\tau/m^* \qquad (\omega\tau \ll 1)$$

但是，在一般的情况下，根据 (13-29) 可以断定，电导率为复数；其实部按下式随频率而改变，

$$\sigma' = Ne^2\tau/m^*(1+\omega^2\tau^2) = \sigma_0/(1+\omega^2\tau^2)$$

輻射的吸收系数 K 自然与电导率的实部成比例，而且事实上等于

$$K = (4\pi/nc)\sigma' = 4\pi Ne^2\tau/ncm^*(1+\omega^2\tau^2)$$

此处 n 为折射率而 c 为光速．若 $\omega\tau \gg 1$ 时，此式便可近似地写作

$$K \simeq 4\pi Ne^3/nc(m^*)^2\omega^2\mu \qquad (13\text{-}30)$$

此处 μ 为载流子的迁移率．现在若等能面为拉长了的椭球体，只要用由下式所給定的平均有效質量 $m^*_{平均}$ 来代替 m^*，我們就可以利用(13-30)：

$$1/m^*_{平均} = \frac{1}{3}(1/m_l + 2/m_t), \qquad (13\text{-}31)$$

此处 m_l 和 m_t 为縱向和橫向的質量参量．所以測定 K 与 ω 的函数关系后，根据已知的 μ 值便可决定 $m^*_{平均}$．在图 13-12 中我們列出了由范和貝克在紅外范围所测定的 n 型鍺样品的吸收系数[33]．并标明了样品在室温的电阻率．在 K 对波长曲綫中的陡升部分是与电子从价带到导带的跃迁相联系的．当波长 >6 微米时 (ω<3 × 10^{14} 每秒弧度)，根据 (13-30) K 近似地随 $1/\omega^2$ 而改变．根据图

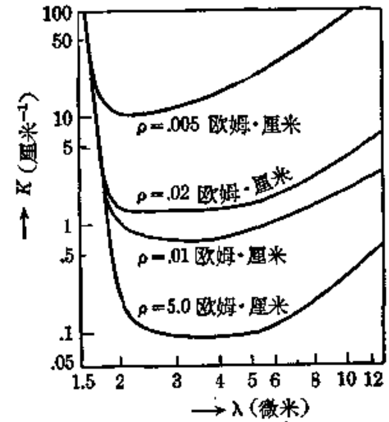


图 13-12． n 型 Ge 的吸收系数．[取自 Fan and Becker，参考 33]

33) H. Y. Fan and M. Becker, *Proc. Reading Conference*, Butterworths Scientific Publications, London 1951, pp. 132—147.

13-12 中的四条曲綫，凱恩利用(13-30)求出电子的平均有效質量为 0.11, 0.12, 0.20 和 0.14，以自由电子的質量为单位[34]. 利用 Ge 中根据迴旋共振实验所測定的 m_t 和 m_l 値，我們从(13-31)得出 $m^*_{\text{热}} = 0.14m$，与实驗値是相当吻合的. 如迴旋共振实驗中所提到的一样，在靠近价带顶附近有三个能带，可以利用空穴在它們之間的跃迁来解释在 p 型 Ge 中所观察到的紅外吸收带.

13-7. 少数載流子的寿命及扩散

考虑一种半导体，包含有较高浓度的施主能級，因而其电导率主要是由导带中的电子引起的（n 型）. 于是称这些电子为多数載流子. 自然，由于电子从滿带中热激发的結果，在价带中总是有一些空穴的，不过，当温度不太高时空穴数是相对地少的. 在这种情况下的空穴称作少数載流子. 在热平衡时，每秒鐘与电子复合的空穴数等于每秒鐘由热激发所产生的电子数. 有几种不同的方法可以人为地增加少数載流子的浓度[35]. 例如，若使一金属与 n 型物質接触，并使金屬相对于半导体带正电，则便向半导体中注入了空穴，在 14-4 节中将对此作进一步解释. 同时，也可以使半导体曝光；光子被满带中的电子所吸收后便产生电子空穴对. 如此产生的少数載流子将在晶体中扩散；但是，因为少数載流子的密度不等于平衡浓度，它們将最后与多数載流子复合而消逝. 現在假定在一个較短的时間內，在晶体中的某处产生了一些少数載流子. 只要相对于平衡浓度而言这种过剩浓度很小，则复合速率将与过剩浓度成比例，即是，过剩数将按 $\exp(-t/\tau)$ 而衰减，此处 τ 为載流子的寿命(不要混淆了寿命和弛豫时間). 测量少数載流子的寿命是有意义的，因为通过改变实驗操作的条件，我們可以获得有关决定复合过程的因素的知識. 这类实驗主要涉及如下的想法：通

34) A. H. Kahn, *Phys. Rev.*, **97**, 1647 (1955).

35) 参看 Shockley, *Op. Cit*. p. 60; F. S. Goucher, *Phys. Rev.*, **81**, 475 (1951); R. Bray, *Phys. Rev.*, **76**, 152, 458 (1949).

过一个发射极把少数載流子注入晶体;載流子从发射极扩散开去,利用一个收集极可以检查出它們达到了晶体中的另一点. 对于一种給定数目的注入載流子, 由于在达到收集极的道路上有一部分載流子已消逝, 收集极处的脉冲将随着离开发射极的距离的增加而減小. 常常利用一个电場来把載流子从发射极赶到收集极.

这类实驗的解释是以一些基本原理为基础的, 我們現在就要討論这些原理. 在一 n 型半导体中,令空穴(少数載流子)的平衡浓度为 n_0, 并令实际的浓度为 n_h. 在 n_h 为空間和时間的函数的条件下,控制这些載流子行为的基本方程是連續性方程:

$$\partial n_h/\partial t = -\left(\frac{1}{e}\right)\operatorname{div}\boldsymbol{I}_h - (n_h - n_0)/\tau_h + g_h \quad (13\text{-}32)$$

在右边的各項具有如下的含意: 第一項表示由于空穴流密度 $\boldsymbol{I}_h$ 所引起的每单位时間内离开单位体积的空穴数; 第二項表示在单位体积中每秒鐘由于复合消逝的空穴数(τ_h 为空穴的寿命); 最后一項表示由于各种外加因素在单位体积內每秒鐘所产生(注入)的空穴数.

空穴流由两項組成: 一項起源于外加电場 $\boldsymbol{E}$, 另一項是由于空穴扩散所引起的. 扩散流比例于空穴浓度的負梯度,所以

$$\boldsymbol{I}_h = n_h e\mu_h \boldsymbol{E} - eD_h \operatorname{grad} n_h \quad (13\text{-}33)$$

此处 D_h 为空穴的扩散系数, μ_h 为空穴的迁移率. 在扩散系数与迁移率之間存在着一个基本的关系式. 根据初等扩散理論,

$$D = (\Lambda/3)\langle v\rangle \quad (13\text{-}34)$$

此处 Λ 为散射的平均自由程, $\langle v\rangle$ 为載流子的平均速度. 在另一方面,从(13-7)和(13-14)可以推得

$$\mu = \frac{e}{m}\,\Lambda\,\frac{\langle v\rangle}{\langle v^2\rangle} \quad (13\text{-}35)$$

对于热激发的空穴 $m\langle v^2\rangle = 3kT$,故我們得到爱因斯坦关系式,

$$\mu/D = e/kT \quad (13\text{-}36)$$

若考虑 $\boldsymbol{I}_h = 0$ 的平衡情况,根据(13-33)也可获得同样的关系式.

在这种情况下,按照玻耳兹曼統計我們应得,

$$n_h = Ae^{-eV/kT},$$

此处 V 为静电势, A 为一常数. 将此与 $\boldsymbol{I}_h = 0$ 时的(13-33)并用,我們可以写出

$$0 = e\mu_h n_h \boldsymbol{E} - eD_h n_h \left(-\frac{e}{kT}\operatorname{grad} V\right)$$
$$= en_h \boldsymbol{E}(\mu_h - eD_h/kT)$$

从此式立即可得(13-36).

方程式(13-32)及(13-33)为注入实験的理論基础;在此可以給出一个簡单的一維例子[36].

考虑一种由 n 型物质构成的无穷媒质, $t = 0$ 时在媒质中在 $x = 0$ 处的平面源产生了一些空穴. 令 $n(x,t)$为过剩的空穴浓度, τ 为空穴寿命. 假定沒有电場存在,我們按(13-33)則得

$$I_x = -eD\,\partial n/\partial x$$

(我們省掉了下标 h). 在(13-32)中,当 $t > 0$ 时 g_h 項为零,所以

$$\partial n/\partial t = D\,\partial^2 n/\partial x^2 - n/\tau \tag{13-37}$$

这个方程的解为

$$n(x,t) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{1/2}}e^{-x^2/4Dt - t/\tau} \tag{13-38}$$

此处 N 为源的強度. 我們認識到, 載流子的有限寿命将产生一个因子 $\exp(-t/\tau)$,这在布朗运动 ($\tau = \infty$) 的"正常"解中是不会出現的. 我們讓讀者作为一个习題証明, 載流子在其寿命中离开原点走过的平均距离等于

$$L = (D\tau)^{1/2} \tag{13-39}$$

此处 L 称作載流子的扩散长度. 可以将此式与一維无規則运动中粒子的均方位移的熟知表达式 $\langle x^2\rangle = 2Dt$ 比較. 显然,在注入实驗中,为了要在收集极处检查到載流子的到达,收集极和发射极之

36) 关于更多的例子,参看 Shockley, *op. cit.*, pp. 318 ff.

間的距离就应該小于 L 或与之属于同一数量級．

注入实験的結果表明，复合不仅在样品的体内发生，而且也在表面发生．事实上，在許多情况下表面处理会影响寿命．下面給出 n 型 Ge 单晶中空穴寿命的一些例子；样品在室温的电阻率为 19 欧姆厘米[37]．所标明的尺度指的是垂直于电流方向的截面．τ_g 指的是粗磨了的表面，τ_e 則指仔細腐蝕了的表面．这清楚地說明，在粗糙地磨了的样品中，表面在复合过程中所起的重要作用．电子空穴的复合是在一些中心处发生的，关于这些中心的确切性質尙未了解．对电子和空穴直接复合而发射光子所作的估計說明，寿命为一秒的数量級[38]．到目前为止，观察到的最长的寿命为 10^{-3} 秒的数量級，說明直接复合过程是相对不重要的．所以，看来需要有一些中心作为复合过程的媒介．値得提及的是，若把 Ge 单晶加热到高温，然后淬火，則载流子的寿命就减小了[37]．这意味着，至少有一部分的复合是由冻結住的某些类型的晶格缺陷所引起的．

表 13-4．　粗磨和腐蝕表面的空穴寿命

截面的尺度（厘米²）	τ_g（微秒）	τ_e（微秒）
0.371×0.737	144	280
0.202×0.716	78	340
0.100×0.705	16.5	290
0.071×0.48	9.2	280
0.036×0.48	3.1	235

13-8．金属間化合物

为了寻找具有性質类似于 Ge 和 Si 的新半导体，韦耳克成功地开始研究了周期表中 III 族和 V 族元素組成的金属間化合物[39]．現在，对这类新半导体物理性質的研究已作了很大的努力．从表

37) D. Navon, R. Bray and H. Y. Fan, *Proc. IRE*, **40**, 1342 (1952).

38) 参看 Shockley, *op. cit.*, p. 69.

39) H. Welker, Z. *Naturforsch*. **7a**, 744 (1952); **8a**, 248 (1953).

13-1 中可以看到，IIIA 族包括具有这样一种外层电子組态的元素，其中两个电子占据 s 态，一个电子占据 p 态；类此，在 VA 族中的元素具有的外层电子組态，包含着两个 s 电子和三个 p 电子。于是我們可以預期，III^AV^B 型的化合物在晶体結构和物理性質方面与元素如 Si，Ge，Sn 有着密切的关系。特别有意义的是下列六种元素的組合，

Al	P
Ga	As
In	Sb

将一組元素与另一組元素組合而得的九种化合物，都結晶为閃鋅矿結构，这种結构与金刚石結构是密切相关的；事实上，若使在閃鋅矿結构中的元素变成相同时，便得到金鋼石結构。下面以埃作单位給出了这些化合物的最近邻之間的距离；为了比較，也包括了 Ge，Si 和灰 Sn 中的最近邻距离。

AlP	2.36	GaP	2.36	InP	2.54	Si	2.34
AlAs	2.44	GaAs	2.44	InAs	2.62	Ge	2.44
AlSb	2.62	GaSb	2.62	InSb	2.80	Sn	2.80

如在 IV 族元素中一样，这些化合物中的鍵在很大程度上是同极鍵。但是，由于 V 族元素具有較大电負性，故在这些化合物的結合能中离子性的貢献是小的。这些化合物中的鍵基本上具有共价的特征是与如下的事实一致的：原子之間的間距近似地等于原子的共价半径，而离子半径之和要小得相当多。所以在形成四个电子对的带时，每个三价原子和每个五价原子都平均貢献出四个电子。根据这个模型我們可以預期，要把一个五价原子用一个三价原子来代替是相当困难的。換句話說，要生长出接近于化学比的晶体不应該是很困难的。下面的事实証明情况的确是这样：可以使 InSb 与化学公式吻合得如此之好，以致它在室溫的电阻率基本上是本征的。

格伦耳梅厄和馬德隆[40]描述过一种生长大单晶(几厘米)的方法。

为了改变这些物质的电学性质，我們可以加入II族元素如Cd, Zn或VI族元素如Se, Te;在前一情况中化合物将变成空穴型半导体,在后一情况中将成为电子型半导体。

对于InSb所作电导率和霍耳系数的測量証明，可以将电子的迁移率与温度的函数关系表示为[41]，

$$\mu_e = 65{,}000(T/300)^{-1.66} \text{ 厘米}^2/\text{伏秒}$$

所以在室温InSb中电子的迁移率約为鍺的电子迁移率的20倍。这大概是由于导带中电子質量非常小。事实上，伯尔斯坦根据 $m_e^* = 0.03m$ 解释了这种物質的光学性質的反常行为[42]。若 m_e^* 很小，$E(\boldsymbol{k})$ 曲綫在接近导带底部处的曲率将很大；所以态密度小，而电子气在相对較低的密度处就簡并了。当电子密度增加到超过簡并密度时,这将使得光吸收的长波边向較小的值移动。

馬德隆和外斯給出InSb的禁带寬度为[41]

$$E_{\text{能隙}} = 0.27 - 3 \times 10^{-4}T \text{ (电子伏)}$$

我們正在极迅速地获得关于金属間化合物性質的新知識，并可預期在未来的几年里还要継續下去。下面給出了一些进一步的参考資料[43]。

参 考 文 献

H. Y. Fan, "Valance Semiconductors, Germanium and Silicon," in F. Seitz and

40) R. Gremmelmaier and O. Madelung, *Z. Naturforsch.*, **8a**, *Heft* 5 (1953).
41) O. Madelung and H. Weiss, *Z. Naturforsch.*, **9a**, 527 (1954).
42) E. Burstein, *Phys. Rev.*, **93**, 632 (1954); M. Tanenbaum and H. B. Briggs, *Phys. Rev.*, **91**, 1561 (1953).
43) 关于InSb,参看 R. G. Breckenridge *et. al. Phys. Rev.*, **96**, 571 (1954); 关于GaSb,参看 R. F. Blunt, W. R. Hosler and H.P.R. Frederikse, *Phys. Rev.*, **96**, 576 (1954); 以及 D. P. Detwiler, *Phys. Rev.*, **97**, 1575 (1955); 关于AlSb, 参看 R. F. Blunt, H. P. R. Frederikse, J. H. Becker, and W. R. Hosler, *Phys. Rev.*, **96**, 578 (1954).

D. Turnbull (*eds.*), *Solid State Physics*, Academic Press, New York, 1955, Vol. 1, pp. 284—367.

F. Herman, "The Electronic Energy Band Structure of Silicon and Germanium," *Proc. IRE*, **43**, 1703—1732 (1955)(固体电子学专辑).

W. Shockley, *Electrons and Holes*, Van Nostrand, New York, 1950.

Proc. IRE, **40**, (1952)(晶体管专辑);**43**,(1955)(固体电子学专辑).

"Semiconducting Materials," *Proc. Reading Conference*, Butterworths Scientific Publications, London, 1951.

习　　题

13-1．计算锗和硅晶格的最近邻原子之间的距离．

13-2．考虑一种 n 型半导体，每立方厘米内含有 N_d 个施主；同时令在靠近导带处每立方厘米内含有 N_a 个受主能级．讨论导带中的电子密度与温度的函数关系．

13-3．讨论如何根据测量弹性纵波和胁变波的速度获得表 13-2 中所给出的弹性常数．

13-4．在德拜近似的基础上，根据表 13-2 中所给的弹性常数，计算 Si 和 Ge 的德拜温度；将结果与根据比热测量获得的 θ_D 比较．

13-5．为简单计，假设一种洛伦兹型的内場，根据表 13-2 中所给的介电常数，计算在结晶态中每个 Si 和每个 Ge 原子的极化率．

13-6．一种锗晶体包含着 10^{-4} 原子百分数的砷；假定所有施主均已电离化，计算室温时的电阻率．

13-7．以卢瑟福散射公式为基础，根据你自己所作的简化假设重新推出康韦耳-外斯科夫公式；并将结果与表达式(13-18)比较．

13-8．若一种半导体中的电流是由电子及空穴所携带，证明其霍耳系数的表达式为(13-17)．

13-9．考虑在半导体导带中的一个电子，具有相当于室温的平均热能．根据动量守恆和能量守恆定律讨论这个电子和一个声子之间的碰撞． 证明若与起始能量相比较，这个电子的能量增益和损失总是相对较小的．详细情形参看 11-7 节．

第十四章　整流器及晶体管

14-1. 两块金属之間的势垒层的整流性質

虽然我們一般都采用一种半导体与金属层接触来制作固体整流器，半导性本身并不是整流过程的决定因素．考虑两块功函数不同并由很薄的真空间隙隔开的金属，便可說明这一点．如我們在 9-10 节中已經看到过的一样，在热平衡时，两块金属的費米能級必須一致，得到如图 14-1a 所画出的情形；功函数較低的金属获得正的表面电荷，另外一块則获得負的表面电荷．跨过真空间隙的总电势降等于$(\phi_1-\phi_2)/e$．可以方便地将这种情况当作是一种动平衡，其中从 1 到 2 的电子电流等于从 2 到 1 的电子电流．用 I_0 表示这个电流密度．若加上一个比电压降 $(\phi_1-\phi_2)/e$ 小的外加电压，使金属 2 相对于金属 1 为負．于是相对于 1 的能級来說便把 2 的能級提高了，結果产生相当于图 14-1b 的情况．因为从金

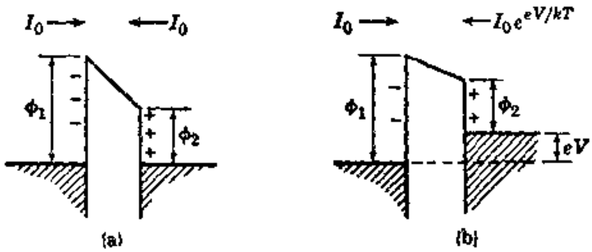


图 14-1. (a)說明两块功函数不同并由很薄的真空间隙所分开的金属之间的平衡．在(b)中則加了一个前正电压(金属 2 为负)．

属 1 的位置看来势垒高度并未改变，故电流 $I_{1\to2}$ 仍等于 I_0．另一方面，从金属 2 看来，势垒的高度則降低了一个量 eV，这使得一个电子爬过势垒的几率增大一个因子 $e^{eV/kT}$．于是电子的淨电流为

$$I_f=I_0(e^{eV/kT}-1) \tag{14-1}$$

类此，若所加电压的极性是使金属 2 相对于金属 1 为正，我們又得到 $I_{1\to2}=I_0$。不过，从 2 到 1 的电流此时变成 $I_0e^{-eV/kT}$，使淨电流为

$$I_r = I_0(1 - e^{-eV/kT}) \tag{14-2}$$

此处 I_f 和 I_r 分别表示正向电流及反向电流。現在 I_f 按指数方式随所加正向电压而增加，但是 I_r 则急剧地趋向于較低值 I_0 而达飽和。这种接触的伏安特性类似于图 14-8 所給的伏安特性，并可用来达到整流的目的。

14-2. 金属半导体接触的肖特基理論

关于金属和半导体之間的接触肖特基发展了一个簡单的理論[1]。如在下面将解释的一样，这种接触使得在金属-半导体的交界面处形成一种物理的势垒层。必須把这种势垒与化学的势垒层区分开，后者是通过化学方法在金属和半导体之間形成的势垒。

为了解释这种物理势垒层的性質，考慮一种具有功函 ϕ_m 的金属与一种具有电子亲合势 χ 的 n 型半导体，形成一种理想的接触[2]。在建立平衡以前，能带图可表示如图 14-2a。根据 12-5 节，半导体的有效功函数是由它的費米能級与眞空能級之差給定的；令这个差为 ϕ_S。所以，若 $\phi_S < \phi_m$，则电子将从半导体流入金属。于是，金属就获得負的表面电荷，而半导体则带正电荷。現在，因为施主密度相对地小，所以施主能級电离的区域将延伸向半导体內，即是，产生了一种空間电荷而不是一种表面电荷（参看图 14-2b）。对如此形成的势垒层可以估計其厚度如下：让我們假定，在图 14-2b 中的 $x=0$ 和 $x=x_0$ 之間的范围内所有的施主都已电离，于是一个电子在这个范围内的势能 ϕ 便由泊松方程决定

$$d^2\phi/dx^2 = (4\pi/\epsilon)n_de^2 \tag{14-3}$$

此处 n_d 为施主浓度，ϵ 为介电常数。在 $x=0$ 处取 $\phi=0$ 及在

1) W. Schottky, *Z. Physik*, **113**, 367 (1939).

2) 把一个电子从导带底转移到眞空时所需要的能量，定义作电子亲合势。

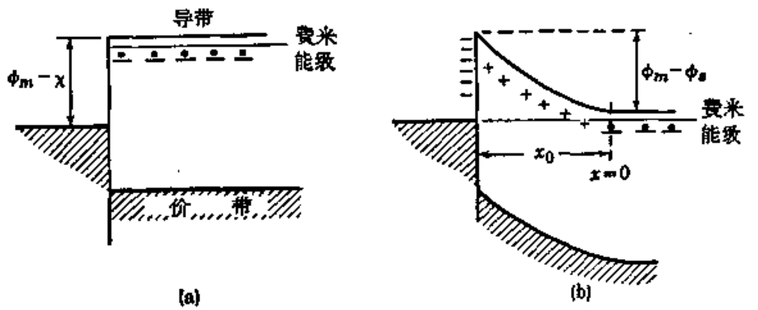


图 14-2． (a) 说明倘未达到平衡的一种金属-半导体接触；χ 为半导体的电子亲合势．在(b)中通过形成肖特基层而达到了平衡；总电势降为$(\phi_m-\phi_S)/e$.

$x=x_0$处取$\phi=\phi_m-\phi_S$，我們便能容易地証明，势垒的厚度x_0必定满足关系式

$$\phi_m-\phi_S=(2\pi/\epsilon)n_de^2x_0^2 \tag{14-4}$$

所以，对于所要求的一个給定值的势能降落，x_0随$n_d^{-1/2}$而改变．可以在此給出一些例子，若$\phi_m-\phi_S=1$电子伏及$\epsilon=10$則

n_d（每立方厘米）	10^{15}	10^{17}	10^{19}
x_0（厘米）	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}

我們看到，外加电压将使跨过势垒的电势降改变，結果使势垒的厚度也改变了．例如，若使半导体为正，则厚度将增加，并由下式給定，

$$\phi_m-\phi_S+eV=(2\pi/\epsilon)n_de^2x_0^2 \tag{14-5}$$

若所加电場的方向相反，則x_0将減小．注意，势垒厚度随介电常数增加而增加．若物質的介电常数为已知，則在給定偏压下利用小交变訊号测得电容，即可定出势垒层的厚度．在一級近似程度上可以用如下的等效綫路来表示这种接触：将一个与电压相依的电容与一非綫性电阻并联，然后将这种組合与半导体的本体电阻串联．的确可以观察到如(14-5)所指出的改变．

应該承認上述模型是簡化了的，例如忽略了象力的影响；对于高介电常数($\gtrsim 10$)而言，象力沒有什么影响．并且，忽略了表面态

的影响；这些因素都可能起重要的作用.

如我們在下面將看到的一样，在整流接触的理論中肖特基势垒层为一种主要的因素. 我們讓讀者去討論，金属与 p 型半导体的接触所形成的势垒.

14-3. 整流的单載流子理論

作为金属半导体接触的整流性质的一个例子，我們在图 14-3 中画出了在 p 型 AlSb 上一种金属点接触的伏安特性[3]. 一般說来，是在下列的条件下观察到正向电流的：对于 n 型材料則半导体应該为負，对 p 型材料則半导体应为正.

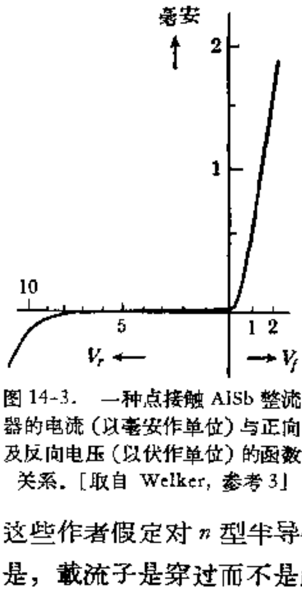


图 14-3. 一种点接触 AlSb 整流器的电流（以毫安作单位）与正向及反向电压（以伏作单位）的函数关系. [取自 Welker, 参考 3]

在通常的整流理論中所假定的是，或者由电子或者由空穴来維持通过势垒的电流；即是，均为单載流子理論. 为了解释 Ge 整流器的某些特性，已經发展了一个两种載流子的理論. 在本节中将只考虑单載流子的情况.

隧道理論　最早的整流理論是在 1932年由威耳孙和諾德杭所提出的[4]. 这些作者假定对 n 型半导体，电子由于隧道效应而通过势垒，即是，載流子是穿过而不是跨过势垒. 这种机制自然要求較薄的势垒层（$\sim 10^{-7}$ 厘米）；如我們在上面看到过的一样，势垒层的厚度通常要較此厚得相当多. 不过，反对隧道理論最有力的理由是，它所預測的整流符号是錯誤的. 例如，讀者自己可以容易地相信，在金属与 n 型半导体的接触中，隧道理論所預測的是当金属为負时将

3) H. Welker, *Z. Naturforsch.*, **8a**, 248 (1953).

4) H. Wilson, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **136**, 487 (1932); L. W. Nordheim, *Z. Physik*, **75**, 434 (1932).

获得正向电流。这是因为在金属中可用来穿过隧道的电子数比半导体导带中的电子数要大得多。所以在此处将不討論隧道理論，但是应該記住，在特殊条件下也許可能发生隧道作用。

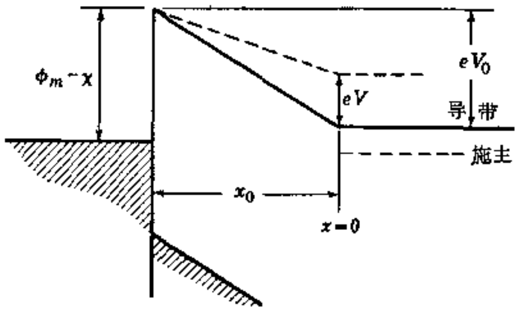


图 14-4. 金属-绝緣体-半导体接触；在平衡时跨过绝緣层的电势降为 $V_0=(\phi_m-\varphi_S)/e$。若加一正向电压 V，则电势降为(V_0-V)，如用虛线表示的导带所指出的一样。

莫特-肖特基的厚势垒理論 莫特[5] 提出了一种新的整流理論，并由肖特基作了进一步地发展[6]，在这种理論中假定載流子通过热激发而爬过势垒。莫特所特別关心的是硒整流器及 Cu-Cu_2O 整流器。在这类整流器中，因为是采用化学方法制备的，施主(或受主)密度在接近金属处是非常小的，并且向半导体的内部慢慢增加到一个常数值。在某些情况下，我們利用化学方法有意地在金属和半导体之間制成一种絕緣层。

作为这类系統的一个理想化了的模型，我們将考虑下列的情况[5]：一种 n 型半导体每立方厘米包含 n_d 个施主。由一层不含施主能級的厚 10^{-4}—10^{-5} 厘米的同样材料把半导体和金属分开。我們将进一步假定，金属与半导体之間的电势差主要存在于跨过絕

5) N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A171**, 27 (1939).

6) W. Schottky, *Z. Physik*, **118**, 539 (1942)；以及 W. Schottky and E. Spenke, *Wiss. Veröffentl. Simens Werken*, **18**, 225 (1939). 在这些文献中也考虑了半导体中的空间电荷区。

緣层的地方，在层中的电場强度为一常数（参看图 14-4）[6]．因为层的厚度 x_0 比电子被晶格振动所散射的自由程要大得多，故通过这个层的电子电流起源于(1)电場及(2)扩散的作用．用 E 代表每单位負电荷的电場强度，I 代表电子电流密度，我們可以写出

$$I = n(x)e\mu E - Dedn/dx \qquad (14\text{-}6)$$

此处 $n(x)$ 为电子密度．利用爱因斯坦关系式 $D = \mu kT/e$，用迁移率 μ 来表示扩散系数 D．把(14-6)积分，于是我們得到

$$n(x) = I/\mu eE + Ce^{eEx/kT} \qquad (14\text{-}7)$$

此处 C 为一常数．为了計算电流 I，我們采用如下的边界条件：在 $x = 0$ 处，电子密度等于半导体体内导带中的电子密度 $n(0)$；同时，在沒有外場的条件下，在 $x = x_0$ 处的电子密度必須等于

$$n(x_0) = n(0)e^{-(\phi_m-\phi_S)/kT} = n(0)e^{-eV_0/kT} \qquad (14\text{-}8)$$

此处 ϕ_m 及 ϕ_S 分别为金屬及絕緣体的功函数；总电位降便为 $V_0 = (\phi_m - \phi_S)/e$．我們將假定，电于外場所引起的电流对 $n(x_0)$ 沒有影响（虽然这个假定只能近似地成立）．第一个边界条件导出 $C = n(0) - I/\mu eE$．將此代入(14-7)，并利用形式如(14-8)的第二个边界条件，于是我們得到电流密度

$$I = \mu eE\,\frac{n(0)e^{eEx_0/kT} - n(x_0)}{e^{eEx_0/kT} - 1} \qquad (14\text{-}9)$$

如图 14-4 所示，若 V 为沿正向的外加的电压，則 $Ex_0 = -(V_0 - V)$；同时，若我們感兴趣的只是势垒比 kT 大得多的情况，則(14-9)中的分母即变成 -1．故可將(14-9)写作如下形式

$$I(V) = [\mu e(V_0 - V)/x_0]n(x_0)(e^{eV/kT} - 1) \approx$$
$$\approx A(e^{eV/kT} - 1) \qquad (14\text{-}10)$$

此处 A 近似地为一常数．所以伏安特性的形式基本上与(14-1)一样；我們可以得到反向电流的关系式与（14-2）类似．对于这种理論所考虑的这一类整流器（厚势垒），一般是与实验結果吻合的；在注文 5 和 6 指出的参考文献中可以找到关于考虑了象力的修正．

二极管理論[7] 在鍺和硅的整流器中，势垒层厚度为 10^{-6}厘米的数量級，即是，与載流子的平均自由程可以比拟．在这种情况中，扩散理論不能用，于是提出了所謂的二极管理論．在这个理論中假定，載流子与晶格之間沒有碰撞，于是問題簡化为两个面对面热电子发射源的問題．我們让讀者去証明，在这种情况下从半导体到金属的电子电流密度，由下式給定，

$$\frac{1}{2}n(0)e\langle v\rangle e^{-e(V_0-V)/kT} \tag{14-11}$$

此处 $\langle v\rangle=(2kT/\pi m)^{1/2}$ 为半导体导带中电子的平均热速度；其它符号的意义与上同．在表达式(14-11)中令 $V=0$ 便得从金属到半导体的电子电流密度，因为 $V=0$ 时两种电流強度相等、方向相反．合成的电流便是

$$I(V)=\frac{1}{2}n(x_0)e\langle v\rangle(e^{eV/kT}-1)=A'(e^{eV/kT}-1) \tag{14-12}$$

将此与(14-10)比較，我們看到两种表达式基本上相同．不过，$\langle v\rangle$ 可能比 μE 要小得相当多，使得 $A'\ll A$．例如，在室溫时 $\langle v\rangle\simeq10^7$ 厘米秒$^{-1}$；对于 10^{-6} 厘米的势垒，若电位降为一电子伏，則 $E\simeq10^6$ 伏厘米$^{-1}$及 $\mu\simeq10^3$ 厘米伏$^{-1}$秒$^{-1}$，我們得到 $\mu E\cong10^9$ 厘米秒$^{-1}$．应該在此指出的是，V 代表跨过势垒的电压，即是，等于外加电压减去在半导体体內的电位降．

虽然过去曾采用二极管理論解释过鍺和硅二极管的整流性质，但仍有一些观察到的結果未能获得解释．例如，根据上述理論电流的大小应強烈地随金属的功函数而改变，因为 $n(x_0)$ 比例于 $(-eV_0/kT)$ 而 V_0 又決定于 $(\phi_m-\phi_S)$．所以，若所用金属的功函数改变 0.5 电子伏，則电流就会改变 $\sim10^8$ 倍．实驗指出，用不同的金属来作点接触，电流只改变十倍或更小一些．在下节中将討論引起这种差异的原因．

---

7) 参看，例如，H. C. Torrey and C. A. Whitmer, *Crystal Rectifiers*, McGraw-Hill, New York, 1948, p. 81.

14-4. 半导体中的表面态

在 1948 年肖克莱和皮尔孙报道了如下的相当簡单的、但有决定性意义的实験[8]. 考虑在絕緣支架上的一薄层 n 型鍺. 与之分开而面对着这个薄层的是一金属板,整个系統形成一平行板电容器. 若使金属板相对于鍺层为負,则在后者中将感应产生一負电荷,若这种电荷能自由运动,这个层的电导率就会增加. 例如,若外加电場为 3×10^4 伏厘米$^{-1}$,则每平方厘米所感应的电荷約相当于 3×10^{10} 个电子. 另一方面,若这个层厚 5000 埃,并且每立方厘米包含 10^{15} 个电子,则在沒有外場时每平方厘米的层中的电子数为 5×10^{10}个. 所以应該可以測出这种效应. 然而实験指出,在总的感应电荷中大約只有十分之一对增加电导率作出了貢献. 巴丁建議感应电荷中不动的部分是处在物質表面的电子态上[9]. 这种可以处于正常禁区范围以內的表面态的起因,或者是由于周期势能在表面处产生了突变,或者是由于在表面上吸附了原子. 換句話說,我們通常对体內性質所采用的簡单能带图画,在接近表面处一般是不再适用了. 于是可以占据这种表面态中的某一些,而不引起过剩的表面电荷. 若使这种物質面对一块带正电荷的金属,则可以有更多一些的表面态为感应电荷所占据.

表面态的存在,对中性鍺晶体接近表面的电子分布有着重要的影响. 其理由是,与表面态相联系的費米能級,应与体內的費米能級一致. 所以,在沒有淨表面电荷时,令 n 型鍺晶体的表面态填满到 $E=0$,如图 14-5a 所示. 令导带位于 E_S. 显然,导带中的电子将傾向于填满更多的表面态,直到建立起一电位降 V_0,使得被占据了的最高态与体內物質的費米能級一致(參看图 14-5b). 令表面态的密度在 $E=0$ 附近等于 n_S 每平方厘米每电子伏. 于是晶体的电中性条件要求:在厚度 x_0 內分布的每平方厘米中的已电离

8) W. Shockley and G. L. Pearson, *Phys. Rev.*, **74**, 232 (1948).

9) J. Baroleen, *Phys. Rev.*, **71**, 717 (1947).

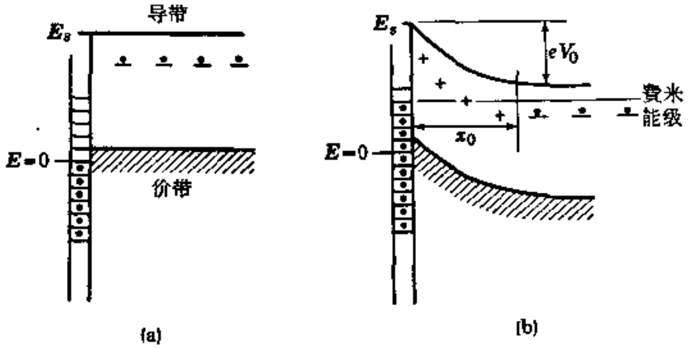


图 14-5. 在(a)中尚未达到平衡;一些表面态已被占据,但无表面电荷存在。在(b)中已达到平衡,产生一种表面电荷等于在厚度 x_0 中分布的空间电荷.

施主数，必須等于表面态中过剩的电子数. 若我們假定导带底实际上与 n 型鍺中的費米能級一致,則可写出

$$n_d x_0 = n_S(E_S - eV_0) \tag{14-13}$$

根据(14-4),同时我們有

$$eV_0 = 2\pi n_d e^2 x_0^2/\epsilon \tag{14-14}$$

所以可以把 x_0 消掉而得

$$n_S^2 = n_d \epsilon eV_0/2\pi e^2(E_S - eV_0)^2 \tag{14-15}$$

我們注意到，对于非常小的 n_S 值，因为小量的过剩电子将把表面的費米能級提升至物質体內的費米能級处，电位降 V_0 将非常小. 若 n_S 值非常大，則 V_0 变成近似地等于 E_S/e. 肖克莱和皮尔孙給出 n_S 的数量級为 5×10^{13} 厘米$^{-2}$ 伏$^{-1}$.

根据上面所述可以断言,由于存在着表面态,在表面态以下将形成一个耗尽层. 在这种情况下，空間电荷层为物質本身的一种性質，对于用来与表面接触的金属的功函数并不特别灵敏. 巴丁采用了这种論証来解释下列的事实：点接触鍺整流器的性質对于所用的金属是相当不灵敏的[10]. 人們也引用了表面态的概念来解

10) J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **71**, 717 (1947); 同时参看 S. Benzer, *J. Appl. Phys.*, **20**, 804 (1949).

释跨过 p-n 結測量的接触电势[11]。

14-5. 整流的双載流子理論

在 14-3 节中我們已經看到，若 V 为沿正向的外加电压，则一种整流接触的正向电流应当为

$$I = A[e^{a(V-Ir)} - 1] \tag{14-16}$$

此处 r 为整流器的体电阻．虽然这个公式与鍺点接触整流器中直到 0.2 或 0.3 伏时所得的結果吻合，但在較高电压时就出現了偏离；这些偏离要求电阻 r 应小一些．巴丁和布喇滕利用图 14-6 所表示的模型解释了这种困难[12]．他們假定，由于有了表面态的原故，n 型材料的費米能級，在接近价带顶处与表面相交．从图 14-5b 可以看出，若单位能量間隔中的表面态密度足够大时，这是可能的．在这种情况中，在表面附近处价带中的空穴浓度要比导带中的电子浓度大．所以有一薄层 n 型材料变为 p 型．现在，若使半导体相对于与之接触的金属为負．这将使从半导体到金属的电子电流增加，但与此同时一种空穴电流将开始从表面流入半导体．換句話說，两种型态的載流子都将对电流作出貢献．在(14-16)中这将具有使 r 表观值減小的效果，因为 r 只是根据电子的电导率来計算的．由于篇幅限制，不可能在此对点接触双載流

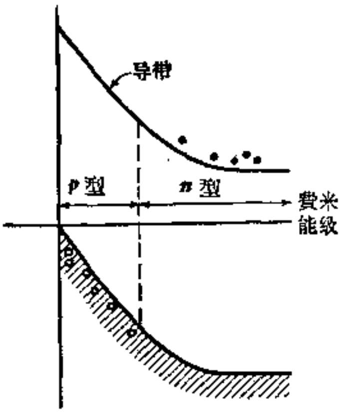


图 14-6．由于有了表面态的結果，在表面处的价带与費米能級靠得很近；这使 n 型材料在靠近表面处产生一薄的 p 型层．

11) W. H. Brattain, "Semiconducting Materials," *Proc. Reading Conference, Butterworths Scientific Publication*, 1951, p. 37.

12) J. Bardeen and W. H. Brattain, *Phys. Rev.*, **74**, 230, 231 (1948).

子理論作定量的討論[13]. 显然，这个模型也能解释，在 14-6 节中将要討論的现象：在金属处加正向偏压，对 n 型材料注入空穴.

14-6. p-n 結整流器

当一片 p 型材料与一个 n 型区域接触时，称之为一个 p-n 結. 可以用几种不同的方法来制成这种結；通过加热或用原子核轰击使 n 型区域的一部分变成为 p 型，可以在鍺中制成这种結. 在其它的情况中，則是在生长单晶时通过使杂質分凝而形成这种結. 一般說来，在結处受主浓度与施主浓度并不会突然改变，但是为簡单計我們将假定它們是突变的（图 14-7a）. p 型区的体內費米能級接近于价带頂；n 型区体內的費米能級則接近于导带底. 因此，图 14-7b 中的情形是不稳定的；电子将从 n 到 p 而空穴将从 p 到 n 流动，直到建立起两个空間电荷区，并产生一个电压降 V_0（参看

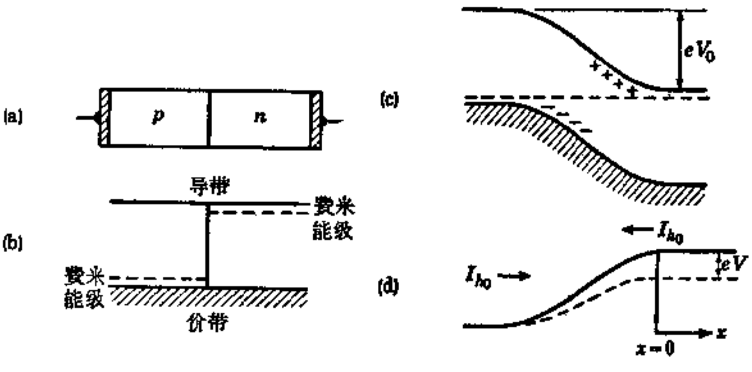


图 14-7. (a) p-n 结；(b)非平衡的能带图；(c)具有空間电荷区的平衡能带图；(d)实曲线表示平衡时一个空穴的势能，并标明了两种互相抵偿的空穴电流 I_{h_0}；虛曲线代表对结加正向偏压时一个空穴的势能；在此情况中向左的空穴电流保持为 I_{h_0}，向右的空穴电流等于 $I_{h_0}\exp(eV/kT)$.

---

13) J. Bardeen and W. H. Brattain, *Phys. Rev.*, **75**, 1208 (1949); J. A. Swanson, *J. Appl. Phys.*, **25**, 314 (1954); 关于 Ge 中点接触的高反向电压反向特性的讨论，参看 J. H. Simpson and H. L. Armstrong, *J. Appl. Phys.*, **24**, 25 (1953).

图 14-7c). 在 n 区的空間电荷是由于电离了的施主所产生的,在 p 区的空間电荷则是由于电离了的受主所产生的. 电位降 V_0 近似地等于禁带寬度. 在理想的情况中,假定在結处施主和受主浓度以一种簡单的方式而改变,便可用类似于在金属半导体接觸中用过的方法(14-2节)計算势能.

把沒有外場时的平衡状态,当作是一种动平衡是較为便利的. 于是,必然有某一种空穴电流 I_{h_0} 从 p 流到 n, 以及一个相等而相反的电流从 n 到 p (图 14-7d). 关于平衡的电子电流 I_{e_0} 也是一样. 这意味着,在 n 区有着某种浓度的空穴以及在 p 区有着某种浓度的电子. 这是由于热激发連續产生电子空穴对,而产生又为复合所抵消的結果. 例如,若 g 为产生电子空穴对的速率, n_{e_0} 和 n_{h_0} 为在任意地方的平衡浓度,我們必然有 $rn_{e_0}n_{h_0}=g$, 此处 r 为复合系数. 于是在任意一个区間, $n_{e_0}n_{h_0}=g/r$, 并且在給定温度时为一常数. 若我們假定此値 g/r 与施主或受主的浓度无关, g/r 就必須同时等于 n_i^2, 此处 n_i 为本征材料中的載流子浓度. 在这些条件下

$$n_{e_0}n_{h_0}=g/r=n_i^2 \tag{14-17}$$

若对 n 区加一負电压 $-V$. 若我們假定电压降主要是发生在跨过空間电荷区的范围,从 n 到 p 的空穴电流仍为 I_{h_0}. 但是,从 p 到 n 的空穴必須爬过一个小的势垒(图 14-7d),并产生一电流 $I_{h_0}\exp(eV/kT)$. 所以

$$I_h=I_{h_0}(e^{eV/kT}-1) \tag{14-18}$$

对电子电流我們得到一个类似的表达式,于是跨过結区的总正向电流应为

$$I_f(V)=(I_{h_0}+I_{e_0})(e^{eV/kT}-1) \tag{14-19}$$

若对 n 型区加正电压,便得到反向电流,

$$I_r=(I_{h_0}+I_{e_0})(1-e^{-eV/kT}) \tag{14-19a}$$

在图 14-8 中画出了所获得的 p-n 結特性的实驗点[14]; 所画实綫为

14) W. Shockley, *Proc. IRE*, **40**, 1289 (1952).

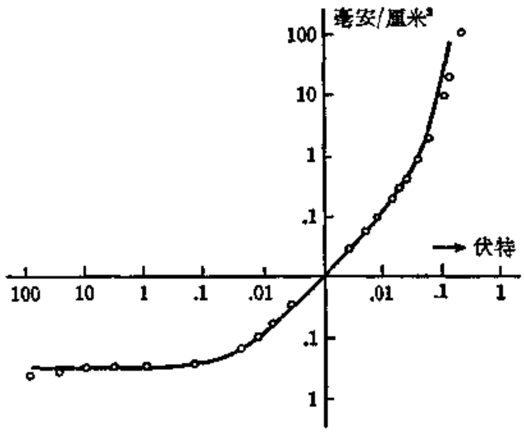


图 14-8. 一个 p-n 结的伏安特性. 圆圈为实验点,曲线为理论曲线. [取自 W. Shockley, 参考 14]

理論曲綫. 吻合的确是非常好的.

現在,我們較詳細地討論一下整流过程;我們将只討論空穴电流, 因为对电子电流可以采用类似的推理. 我們将采用下列的符号:

V_0 = 平衡的电势降.

$-V$ = 对 n 区所加的电压.

n_0 = 在 n 区体内的平衡空穴浓度.

$n_h(x)$ = 在 n 区的实际空穴浓度.

n_p = p 区的空穴浓度.

$n(x) = n_h(x) - n_0$ = n 区的过剩空穴浓度.

在图 14-7d 中所标明的 $x=0$ 的点相当于电势导数为零的点. 支配空穴运动的一般方程为(13—32)及(13—33). 若我們在这些方程中令 $g_h = 0$ (沒有外來产生的电子空穴对) 并假定在 $x > 0$ 时电場是可以忽略的,对于在这个区域的稳态 ($\partial n/\partial t = 0$) 我們得到,

$$D_h d^2n/dx^2 = n/\tau_h \tag{14-20}$$

此处 τ_h 为 n 区中空穴的寿命，这个方程的解为

$$n(x) = n(0)e^{-x/L_h} \quad 此处\ L_h^2 = D_h\tau_h \qquad (14\text{-}21)$$

此处 L_h 为空穴的扩散长度。于是經过距离 L_h 时在 n 区的过剩空穴密度将减小到原来的 $1/e$ 倍。根据方程(13-33)，通过扩散跨过結的空穴密度等于

$$I_h = -eD_h(\partial n_h/\partial x)_{x=0} = (eD_h/L_h)n(0) \qquad (14\text{-}22)$$

为了求出一个用外加电压表示 $n(0)$ 的表达式，我們利用如下的結果：根据波耳兹曼

$$n(0) = n_h(0) - n_0 = n_p e^{-e(V_0-V)/kT} - n_p e^{-eV_0/kT} \qquad (14\text{-}23)$$

从最后两式便得

$$I_h = \frac{eD_h}{L_h} n_0(e^{eV/kT} - 1) \qquad (14\text{-}24)$$

将此式与（14-18）比較，我們看到，平衡电流 $I_{h_0} = eD_h n_0/L_h = en_0L_h/\tau_h$。这个結果具有一种簡单的物理解释：$n_0/\tau_h$ 表示平衡时每秒間复合的空穴数，于是也表示空穴的产生率。所产生的空穴在与其发源点相距一个平均距离 L_h 以内扩散并复合。所以扩散跨过势垒的空穴主要是在 $x = 0$ 的右边一个范围为 L_h 以内所产生的（图 14-7d）。对于 Ge 中的电子，扩散系数 $D \simeq 100$ 厘米^2/秒，寿命的典型值为 10^{-4} 秒。这将使扩散长度的数量級为 0.1 厘米。

利用 p-n 結作为光电导器件，使得整流 p-n 結的扩散理論的正确性受到了进一步的考驗。例如，n 区中在与 $x = 0$ 相距 x 处，用能量足够产生电子空穴对的光子照射。根据上面的討論，电流响应应該随 $\exp(-x/L)$而改变，古歇及其合作者用实验証明了情况的确是这样[15]。同时，这样得到的 L 值与整流方程(14-24)所要求的是一致的。若使光照在結的本身处，则电子和空穴便由結中的強电場分开，并可获得，每吸收一个光子便产生一个电子的电流。

15) F. S. Goucher *et al.*, *Phys. Rev.*, **78**, 816 (1950); **81**, 637 (1951).

14-7. 晶 体 管

一个 n-p-n 結型的晶体管是这样制成的：两个 n 型区被一个弱 p 型物質的薄层所分开。在下面主要只討論这种类型的晶体管。同样的推理适用于 p-n-p 結型的晶体管。若用一个結型晶体管来作放大器，则如图 14-9a 所指出的一样，一个 n-p 結是沿正向加偏压而另一个結則是沿反向加偏压。前者称作发射极，因为相应的 n 型区对 p 型区（基区）发射电子；这些电子在沿反向加偏压的結(收集极)处被收集。下面将討論晶体管放大作用的原理。

令 W 为 p 型基区的寬度，D_e 为电子在基区的扩散系数。若电子在穿过基区时保持在"活的"状态，则根据簡单的扩散理論可以証明，一个电子穿过基区所需要的时間等于 $t = W^2/2D_e$。所以一个电子在穿过基区时与一个空穴复合的几率为

$$t/\tau_e = W^2/2D_e\tau_e = W^2/2L_e^2 \qquad (14\text{-}25)$$

此处 τ_e 为电子的寿命而 L_e 为电子在基区材料中的扩散长度。在大多数情况下，因为基区寬度比 L_e 小得多，故 $t/\tau_e \ll 1$；在本节的其余部分，我們假定情况就是这样。換句話說，我們将假定，所有为发射极所发射的电子都会在收集极处被收集。

現在我們考虑在发射极同收集极之間流过的电流。总电流是由两部分組成的：(a) 从基区到发射极的空穴电流 I_h；(b)从发射极到基区的电子电流 I_e。这些电流之比对晶体管的放大作用是重要的，我們将証明 $I_e/I_h = L_h\sigma_e/W\sigma_h$，此处 σ_e 和 σ_h 为发射区及基区的电导率，而 L_h 为发射区內空穴的扩散长度。

根据(14-24)，空穴电流为

$$I_h = \frac{eD_h}{L_h} n_{h_0}(e^{eV/kT} - 1) \qquad (14\text{-}26)$$

此处 V 为在基区和发射极之間所加的电压，n_{h_0} 为发射区內空穴的平衡浓度。I_h 决定于发射区中空穴的扩散长度，認識到这一点是重要的，其原因見后面。同样，从发射极到基区的电子电流决定

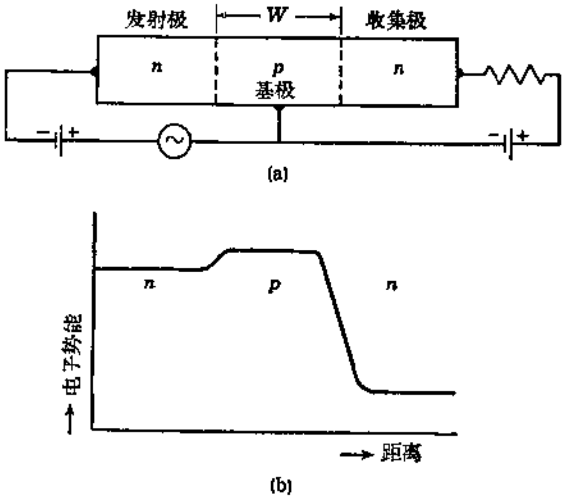


图 14-9. (a)表示一个 n-p-n 型晶体管的示意图，发射极沿正向加偏压，收集极沿反向加偏压. 实际上，p 区比所画出的要窄得多. 在(b)中对加了偏压的晶体管画出了一个电子的势能.

于基区中电子的扩散长度. 但是，由于基区的宽度 $W \ll L_e$，在电子电流中我們应該用W而不用 L. 所以

$$I_e = \frac{eD_e}{W} n_{e_0}(e^{eV/kT} - 1) \tag{14-26a}$$

此处 n_{e_0} 为基区中电子的平衡密度. 从(14-26a)及(14-26)于是可以推得

$$I_e/I_h = D_e n_{e_0} L_h / D_h n_{h_0} W \tag{14-27}$$

現在可以把表达式(14—17)应用到基区及发射区，給出

$$n_{e_0} = n_i^2/n_h \text{ 及 } n_{h_0} = n_i^2/n_e \tag{14-28}$$

此处 n_i 为本征材料中的載流子密度，n_h 为基区的空穴密度，n_e 为发射区的电子密度. 代入(14-27)即得

$$I_e/I_h = D_e L_h n_e / D_h W n_h = L_h \sigma_e / W \sigma_h \tag{14-29}$$

在此我們利用了这样的事实：一般說来 $\sigma = ne\mu$ 和 $\mu = D_e/kT$，此处 μ 为迁移率.

現在假設将基区的电势改变，則从基区到发射极的空穴电流将产生改变，与此同时，从发射极到基区的电子电流也将产生变化．但是，后者在收集极处完全被收集，于是可以断定，电流增益直接由（14-29）給定；这样得到的电流增益可能为 100 或更大一些．其它因素也有利于得到較高的增益．由于反向加偏压的原故，收集极的阻抗非常高；从图 14-8 中結的反向特性可以明显地看出，若电压大于 kT/e 的几倍，則收集极的电流基本上与偏压无关，即是，阻抗趋近于无穷大．实际收集极的阻抗属于 10^6欧姆的数量級或者更高一些．而且，发射极的电阻 r_e 非常低；事实上，从正向特性可以得到

$$r_e = (kT/eI)$$

此处 I 为发射极电流．若 $I = 1$ 毫安，则在室温时給出 $r_e = 25$ 欧姆．

从上面的討論中可以得出在图 14-10 中画出的等效綫路．此处 r_e 为发射結的电阻，r_b 代表薄 p 型基区的电阻，而 r_c 为收集結的电阻．这些电阻自然是偏压的函数．可以用一个电流发生器 αi_e 来表示收集作用，此处 i_e 为发射极的交变电流，α 是收集极所收集的发射极电流的分数．对于一个好的結型晶体管，如上面所假設的一样，α 接近于 1．

在图 14-11 中画出了一个点接触型晶体管（称作 A 型）的示意

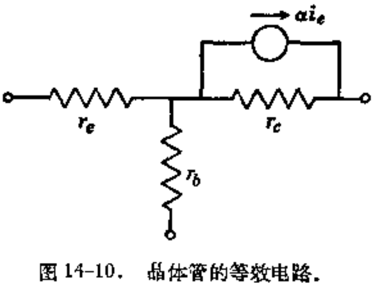


图 14-10．晶体管的等效电路．

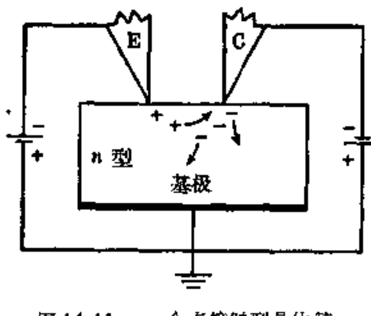


图 14-11．一个点接触型晶体管．

图．在这种情况下，发射极和收集极为压在一小片 n 型材料表面的金属尖点．基区接触只是在这小片材料底部的一种大面积接触．发射极相对于 n 型材料为正，于是对鍺注入空穴．在电場影响下空穴向收集极扩散．这种空穴电流，与由于收集极的反向偏压所引起的从收集极流入鍺中的电子电流加在一起．与此同时，在收集极附近存在着的空穴將使电流增加．仍旧用 α 表示收集极电流增益与发射极电流增益之比；所以在点接触晶体管中的 α 將比 1 大(参看下表)．由于收集极电流是通过收集极的高阻抗流入的，而发射极电流是通过发射极的低阻抗而注入的，所以我們也得到一种电压增益．在下面对一个点接触 A 型晶体管和一个結型晶体管給出了一些典型的数值；电阻的单位为欧姆．

	結	点接触
r_e	25	125
r_b	200	75
r_c	5×10^6	2×10^4
α	0.95—0.99	2—3

参　考　文　献

J. Bardeen and W. H. Brattain, *Phys. Rev.*, **75**, 1208. (1949); Bell System Tech. J., **28**, 239 (1949).

J. S. Blakemore, A. E. De Barr, and J. B. Gunn, "Semiconductor circuit Elements" *Repts. Progr. Phys.*, **16**, 160 (1953).

H. K. Henisch, *Metal Rectifiers*, Oxford, New York, (1949).

Proc. IRE., **40**, (1952) (*Transistor issue*).

W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*, Van Nostrand, New York, 1950.

H. C. Torrey and C. A. Whitmer, *Crystal Recfiers*, McGraw-Hill, New York, 1948.

习　　题

14-1．具有功函数分别为 3 电子伏和 4 电子伏的两种金属表面，两表面相距 10 埃．計算室溫下平衡时用电子数來表示的表面电荷密度．

14-2. 一种功函数为 3 电子伏的金属与一种电子亲合势为 1 电子伏的半导体相接触;半导体在接近于导带处,每立方厘米内包含 10^{16} 个施主. 若外加电压为零,介电常数为 12, 计算每平方厘米势垒层的电容. 若反向偏压为 5 伏,重作此题.

14-3. 考虑一块半导体材料,在一个面上具有一较大的接触面; 在另一个面上具有一较小的半径为 a 的圆的接触点. 証明这个系统的体内电阻或分布电阻为 $r = 1/4\sigma a$,此处 σ 为半导体的电导率.

14-4. 考虑一个理想的 p-n 结, 其中 $x < 0$ 时受主浓度为一常数, 而 $x > 0$ 时施主浓度为一常数. 推出一个用受主和施主浓度及禁带宽来表示的势垒厚度的表达式; 假定施主和受主能级分别非常接近于导带及价带, 并討论势垒厚度如何随外加电压而改变.

14-5. 对下列的结重作习题 14-4: 一个 p 型区每立方厘米包含 N 个受主;一个 n 型区每立方厘米包含 N 个施主;两个区域为一过渡区域所隔开,过渡区内的浓度随 x 作线型改变. 假定过渡区大于物理的势垒层.

14-6. 考虑一个面积为 0.25 平方厘米的 p-n 结,其中主要由空穴导电. 当正向电压较小时给定结电阻为 800 欧姆,若 n 区空穴的寿命为 10^{-4} 秒,其迁移率为 1800 厘米^{2}伏$^{-1}$秒$^{-1}$,计算这个区中的空穴浓度.

第十五章　碱金属卤化物的电学性質

在可以称作是离子半导体的这类固体中，对碱金属卤化物的研究，比其它任何一类(固体)都要彻底些．就这一点而論，它們所占的地位类似于在非极化半导体中的 Si 和 Ge．其理由有二：首先是可以相当容易地生长大的碱金属卤化物的单晶；其次，它們的晶体結构簡单．在本章中將討論这类物質的一些最突出的电学性質．这种討論必然是非常不全面的，对于更詳細的情形讀者必須参考本章末所列的文献．

15-1．离子晶体中电子的光激发及热激发

在本章中將用大部分的篇幅来討論离子晶体的电子系統的激发問題．可以用下列各种方法来使电子激发：

（i）电子可以被热激发；

（ii）电子可以吸收光子；

（iii）电子可以从入射的带电粒子吸收能量．

將采用能級图来討論激发过程，对于这种能級图的使用可以略作說明．

首先，讀者們記得，在离子晶体中必須把高频介电常数 ϵ_0 和静态介电常数 ϵ_s 区分开．前者只是由于电子移动所引起的結果，后者則是由于电子移动加离子移动所引起的結果（参看第六章）．在离子晶体中 ϵ_s 比 ϵ_0 要大得相当多．在利用能級图所作的討論中將牽涉到这两个量，这是由于所謂弗兰克、康登原理所引起的結果，这个原理說明，若电子是由光激发的，則可以認为在激发过程中离子核是静止的[1]．换句話說，一种光激发过程所占用的时間間

---

1) J. Franck, *Trans. Faraday Soc.*, **21**, 536 (1925); E. U. Condon, *Phys. Rev.*, **28**, 1182 (1926); **32**, 858 (1928).

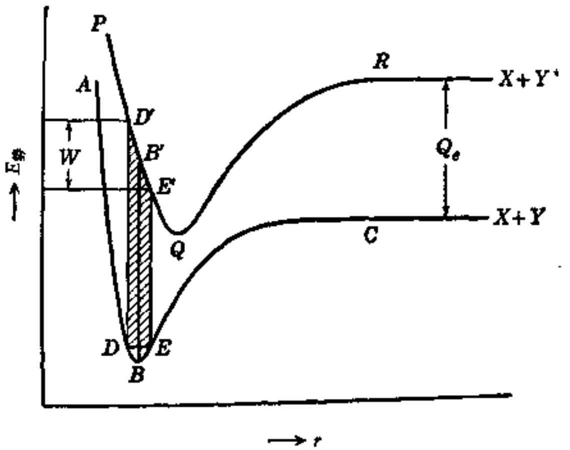


图 15-1 弗兰克、康登原理的说明(参看正文).

隔要比与晶格振动相联系的周期短得多．首先我們可以用一个双原子分子 XY 的光激发来說明这个原理的結果；然后把这种图画推广到固体中去．在图 15-1 中令曲綫 ABC 表示分子的势能与原子 X 和 Y 之間的間距 r 的函数关系．类此，令曲綫 PQR 表示在电子激发后原子 Y^* 的势能与距原子 X 的距离的函数关系；R 点在 C 以上的量等于自由原子 Y 的激活能 Q_e．一般說来，与极小点 B 和 Q 相当的原子間距不是一样的．現在假設分子 XY 是在 B 态．它便可以吸收一个光子 $h\nu$，此后它的代表点根据弗兰克、康登原理便达到 B'(在跃迁过程中原子核之間的距离并不改变)．但是 B' 点表示分子 XY^* 中一个高度激发了的振动态，最后，这个系統将通过与周围环境交换能量而达到 PQR 曲綫上 Q 附近的一点．換句話說，吸收的光能有一部分消耗掉了，卽是在光跃迁之后，一部分能量变成了热．B 和 Q 之間的能量差直接給出热激活能；显然光激活能总是大于或等于热激活能．德博厄和范吉耳首先指出了这一点[2]．

---

2) J. H. de Boer and W. Ch. Van Geel, *Physica*, **2**, 286 (1935)

我們应該注意到 XY 分子中的原子实际上是在相对地振动着，即令是在 $T=0$ 时也如此．于是，令分子 XY 是在振动能級 DE 上．光激发能可以落在图 15-1 中阴影部分的任何点上，在那一点决定于它的代表点在 DE 上的位置．故与在单原子中所观察到的綫譜不同，其吸收譜为一带譜．带寬 W 随温度上升而加寬．

若把 r 当作是原子核在晶体中发生跃迁的位置附近的位形坐标，则同样的推理可以应用于一种固体中的电子跃迁．根据上述討論可以断定，若引用一能級图，就必須明确我們所討論的是光激发的跃迁还是热激发的跃迁，因为在两种情况中的能級图一般是不同的．

为了說明在离子晶体里，高頻介电常数和靜态介电常数在电子的光跃迁和热跃迁中所起的作用，我們考虑下面一个极其簡化了的模型[3]．若在离子晶体中一个电子被一个具有半径 R 的杂質所俘获，杂質的电荷为 e．用光学方法使这个电子从杂質迁移到晶格中远离杂質的一点．因为只有电子的移动才能跟上用光学方法产生的电子跃迁，故在紧接跃迁之后，在一个杂質附近的电場等于 $E_1=e/\epsilon_0 r^2$．在經过几倍于晶格振动周期的时間間隔以后，离子已使自己調整到新的位置，电場最后降低到 $E_2=e/\epsilon_s r^2$．离子的調整过程相当于图 15-1 中的代表点从 B' 到 Q 的运动．对系統在这种过程中所給出的能量可作估計如下．在电介質中单位体积的能量为 $(\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{D})/8\pi$．在我們的例子中，$\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{D}$ 都是径向矢量；所以，单位体积中能量的改变等于

$$(E_1-E_2)D/8\pi=(e^2/8\pi r^4)(1/\epsilon_0-1/\epsilon_s)$$

将此式从 $r=R$ 到 $r=\infty$ 积分，便得到在这个模型中，光激活能与热激活能之間的差，

$$\int_R^\infty \frac{e^2}{8\pi r^4}\left(\frac{1}{\epsilon_0}-\frac{1}{\epsilon_s}\right)4\pi r^2 dr=\frac{e^2}{2R}\left(\frac{1}{\epsilon_0}-\frac{1}{\epsilon_s}\right) \qquad (15\text{-}1)$$

3) 参看 N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford, New York, 1940, p. 160.

若 $R \simeq 1$ 埃，此式的数量級可以为几个电子伏。

我們可以指出，在象硅和鍺这类的非极化晶体中，光激活能与热激活能在实驗誤差范围內是相等的；这是因为这些原子是中性的，因此在光跃迁以后产生的任何原子位移所給出的能量的确是非常小的。

15-2. 离子晶体中的上滿带和导带

在本节中将假定，所考慮的晶体是完整的，卽是說它們的組份符合于化学比，而且不包含任何种类的晶格缺陷。虽然实际上不存在这类的晶体，但从考慮一种理想模型的性質开始，对我們是有用处的；后面将討論晶格缺陷对电子特性的影响。

离子晶体如碱金屬卤化物、銀的卤化物以及碱土金屬的氧化物等等，通常为良絕緣体。所以，根据能带理論，至少在 $T=0$ 时，可以用一系列完全填滿了的及完全空着的能带来描写它們的电子分布。为了滿足本章中的許多目的，不采用集体电子的观点，而把晶体当作是一个由互相作用的离子系統来討論其电子特性，是較为便利的。在本节中，将使上滿带和空带（导带）与組份离子的某些电子态联系起来。

作为一个特例，我們考慮 NaCl。假定使 NaCl 晶格均匀地膨胀并使离子之間的間距足够大，以致我們可以把离子当作是自由的。为了确定电子的能級，我們将取一个自由电子在靜止时的能量为零[4]。一个自由 Na^+ 离子的沒有被占据的最低能級为 $3s$ 态，它在零能級以下与零能級的差等于鈉原子的电离能 I_{Na}，卽是，在 -5.12 电子伏处(參看图 15-2)。Cl^- 离子的被占据了的最高态为 $3p$ 能級，它是在零能級以下距零能級的能量差等于 Cl 的电子亲合势 E_{Cl}，卽在 -4 电子伏处。所以，在一种无限膨胀的晶格中，空着的 $3s$ 能級在被占据了的 $3p$ 能級以下 $I_{Na}-I_{Cl}=1.12$ 电子伏处；对于"光

4) W. Shockley, *Phys. Rev.*, **40**, 754 (1936) 讨论了 NaCl.

学的"以及"热学的"能級图都是这样的. 不过，若使离子相互靠攏，则这些能級的相对位置将如示意图 15-2 所标明的方式而改

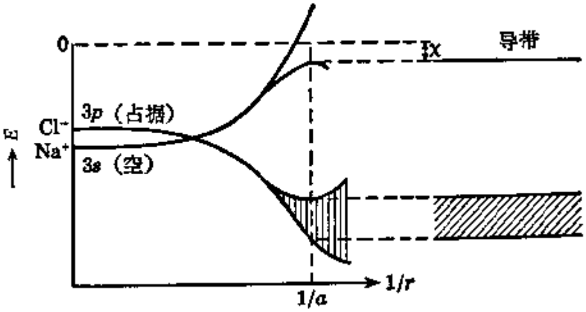


图 15-2.　在 NaCl 中被占据了的 3p 能级和空着的 3s 能级，作为离子之间的间距的函数而改变的示意图. 实际的晶格常数为 a，结果得到如图右方所示的滿带和导带. 把一个电子从导带底搬到眞空中所需要的能量 χ 称作电子亲合势.

变，此处 r 表示离子之間的最短距离. 可以通过提出下列的問題，来了解这样改变的理由：若将这些离子安插在离子晶格之中，把一个电子从一个 Cl^- 离子搬到与之远离的一个 Na^+ 离子之上需要多大的能量？让我們暂且忽略与晶格介电常数相联系的任何极化效应. 在这种条件下对上述問題的答案是

$$[E_{Cl}+E_C(r)]-[I_{Na}-E_C(r)]=E_{Cl}-I_{Na}+2E_C(r)\quad(15\text{-}2)$$

此处 $E_C(r)$ 为一个离子在所有其它离子場中的庫伦能量；根据 5-2 节，$E_C(r)=Ae^2/r$，此处 A 为馬德隆常数（在 NaCl 晶格中为 1.75）. 出现 $E_C(r)$ 項的理由如下：当一个电子已从 Cl^- 离子移开，由于原子已成中性，就沒有庫伦作用了.所以，把一个电子从晶格中的一个 Cl^- 离子移开所需要的能量为 $E_{Cl}+E_C(r)$. 与此类似，把一个电子放到一个 Na^+ 离子上去所获得的能量是 $I_{Na}-E_C(r)$，因为又沒有庫伦作用了. 所以，当 r 减小时，$E_C(r)$ 将增加，并导致如图上标明的能級的改变；在某 r 値处两种能級将相交，当 r 値更小时，被占据了的 3p 能級将降低到空着的 3s 能級以

下.

实际上应考虑极化效应对 $E_C(r)$ 項的修正. 所以, 若通过光激发使一个电子从某个 Cl^- 离子达到一个与之远离的 Na^+ 离子, 我們就应当从 (15-2) 中減去围繞着中性 Cl 原子和 Na 原子的极化能 (采用高频介电常数 ϵ_0). 在热激发步驟中, 則应該采用靜态介电常数 ϵ_s 来計算极化能. 热激活能在此仍旧比光激活能小. 所以我們得到二种可能的能級图; 一种是与光激发相当的, 一种是与热激发相当的.

当晶格参量 r 达到某些値, 使得符号相同的近邻离子的波函数开始迭交时, 分立的原子能级便加寬而成为带 (参看第十章). 如在图 15-2 中的右方所标明的一样, 实际观察到的晶格参量 $r=a$ 决定了这些能带的間距及带寬.

于是我們得到結論, 在 NaCl 中上滿带与 Cl 离子的被占据了的 $3p$ 能級相当, 空着的带則与 Na^+ 离子中的空着的 $3s$ 能級相当. 在其它的离子晶体中也可以作出类似的标明能級的工作. 事实上, 离子晶体中的导带大概相当于一种电离的連續区, 即是, 其它的空着的带将与上述这个連續区迭交.

如在 10-12 节中已經解释过的, 可以从軟 X 射綫的发射譜获得关于上滿带寬度的知識. 在表 15-1 中給出了对一些离子晶体

表 15-1. 一些固体中上滿带的带寬, 以电子伏作单位

LiF	2.1	LiBr	1.2	Li_2O	12.8
NaF	1.7	NaBr	0.75	CaO	10.8
KF	1.5	KBr	0.55	SrO	9.2
		RbBr	0.45	BaO	8.4
		AgBr	1.1		

和半导体晶体所作的这类研究的結果[5]. 可以看出, 碱金属卤化物和銀的卤化物的带寬属于 1 电子伏的数量級; 它們的氧化物的带

5) N. F. Mott and R. W. Gurney, *op. cit.*, pp. 75, 79.

寬則属于 10 电子伏的数量級. 据此可以預期,卤族中的空穴的有效質量比氯化物中的大.

一个在眞空中靜止的电子与一个在导带底的电子之間的能量差，称作电子在晶体中的亲合势(参看图 15-2) χ. 在碱金屬卤化物中 χ 大概为 0.5 电子伏的数量級或者更小一些.

15-3. 碱金属卤化物的紫外光譜;激子

从光吸收测量中，获得了許多有关离子晶体的电子結构的实驗知識[6]. 作为一个例子，我們在图 15-3 中給出了 KBr 的吸收譜[7]. 碱金属卤化物在光譜的可見光范围是透明的,与电子跃迁相联系的吸收譜完全在紫外区域. 吸收譜包含着一些峯値，这些峯値在低温时分辨得最清楚. 在这些峯値的附近，吸收系数的数量級为每厘米 10^6, 所以在这些实驗中，采用了薄的蒸发层. 对高能量部分作实驗研究是非常困难的，以致对吸收范围的短波尾部实际上一无所知. 在长波边的尾部至少有一部分是由于缺陷所引起的,所以对温度是灵敏的,在 15-5 节中将对此作进一步的解释.

若光子是在长波尾或第一个吸收峯处被吸收，就不会产生光电导,指出这点是重要的. 这說明,第一个吸收峯并不引起电子从滿带到导带的跃迁. 所以,人們相信,第一个吸收峯使这些卤族离子产生了一个激发态，即是把一个电子从滿带中提高到一个在导带以下的能級处. 这种情况与一个原子的激发态类似. 使一个原子完全电离便相当于一个电子从滿带跃迁到导带. 正因为如此，一种理想离子晶体的能带图,在导带下面包含着一些狹窄的"激子带"，如图 15-4 所示. 我們也可以如下来看待这个問題：当能量与第一个吸收峯相当的光子,被滿带中的一个电子吸收后,在某种

6) 关于一篇综论,参看 R. W. Pohl, *Physik*, *Z*., **39**, 36 (1938); E. G. Schneider and H. M. O'Bryan, *Phys. Rev*., **51**, 293 (1937); L. Apker and E. Taft, *Phys. Rev*., **81**, 698 (1951). 着重于从 950 Å 到 1700 Å 范围的新研究,现在正由 Hartman, Siegfried 和 Nelson 在康乃尔大学进行.

7) R. Hilsch and R. W. Pohl, *Z. Physik*, **59**, 817 (1929).

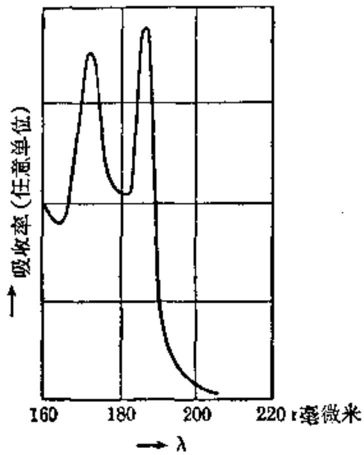


图 15-3．纯 KBr 的吸收谱．[取自 Hilsch and Pohl，参考 7]

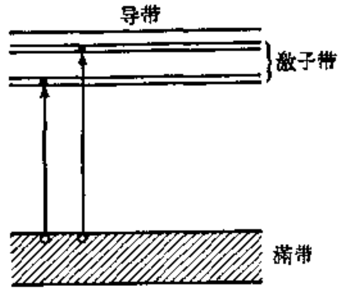


图 15-4．一种绝缘体的能带图，标明了在导带下面的激子带．在激发态中的一个电子(黑点)和留在满带中的一个空穴(圆圈)的联合体称作激子．

程度上这个激发了的电子仍被与它分开了的空穴所产生的庫伦場束縛住．在下节中，将对此作进一步的說明．在激发态中的一个电子及与之相伴的一个空穴的联合体称之为激子；这样一个单位的整体是中性的．曾有人建議說，可以把一个激子当作是由一个电子从一个負离子跃迁到一个最近邻的正离子上去所产生的．在这种图画中，从导带到满带的跃迁，便相当于把一个电子从一个負离子迁移到一个与之远离的正离子上去．这样虽然說明了电子-空穴的相互作用，但恐怕也过份簡化了一些．

我們目前还不知道从激子带到电离連續区的过渡是在紅外吸收譜的什么地方．但可根据下列簡化了的模型作一粗略的估計．把激子当作是一个电子和一个空穴由于庫伦相互作用而彼此绕着旋轉的系統．可以仿照一个氫原子的基态来估計这个系統的能量．但要求作两种修正：(1)电子的質量与空穴的質量近似地相等；(2)两个粒子之間的电場減小了一个等于高頻介电常数 ϵ_0 的因子．現在，在氫原子中，一个电子的結合能为 13.54 电子伏．引入上面建議的两种改进，即得这种激子的結合能为 $13.54/2\epsilon_0$，以电子伏为

单位．在大多数离子晶体中，此值为 1 电子伏的数量級．于是我們估計带与带之間的跃迁，应該在第一个吸收峯以外差不多 1 电子伏处产生．根据这种論証，可以断定，当 ϵ_0 增加时，激子带应当挤在一个更小的能量区域以內．

当温度降低时，第一个吸收峯将向高値处移动．这是由于温度降低使晶格收縮，因而使結合能增大所引起的結果．而且，由于在高温时，晶格振动的振幅增加了，吸收峯也就加寬了．

作为例子，我們在表 15-2 中，列举了許多碱金属卤化物的第一吸收峯的位置，以及与之相当的以电子伏为单位的光子能量．

表 15-2．許多碱金属卤化物在室温时第一紫外吸收峯的位置

盐	埃	电子伏	盐	埃	电子伏	盐	埃	电子伏
LiCl	1430	8.6						
NaCl	1580	7.8	NaBr	1900	6.5			
KCl	1620	7.6	KBr	1890	6.5	KI	2200	5.6
RbCl	1660	7.4	RbBr	1930	6.4	RbI	2230	5.5
CsCl	1620	7.6	CsBr	1870	6.6			

我們观察到，如我們預期的一样，当离子变得較大时，吸收峯一般都向低能值移动．一个激子一經在某个卤族离子处产生后，一般它不会停留在那里，認識到这一点是极重要的．事实上，有大量的实驗及理論証据，說明激子在晶格中运动着．所以一个激发了的卤族离子，可以把它的能量传給相邻的一个卤族离子，并且通过这样一次一次的传递，激子便在晶格中前进了．在弗仑克耳[8]以及由斯累特和肖克莱[9]早期对此課題所作的工作中，他們把激子之所以能够传播一事与相邻原子的激发态波函数之間的迭交联系了起来．近来，亥勒和馬卡斯証明，卽令迭交較小，由于激发了的离子

8) J. Frenkel, *Phys. Rev.*, **37**, 17, 1276 (1931); *Phys. Z. Sowjetunion*, **9**, 158 (1936); 同时参看 G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, **52**, 191 (1937).

9) J. C. Slater and W. Shockley, *Phys. Rev.*, **50**, 705(1936).

与相邻的在基态的全同离子之間的偶极子耦合的結果，激子同样能够传播[10]．所以，可以把一个激子当作是一个有效質量为 m^* 的中性的"粒子"，由一波矢量 $\boldsymbol{k}$ 来标志其运动．若一个激子是通过吸收了一个光子而产生的，则这个激子的起始波矢量应与入射光子的波矢量相同（动量守恆）．在这种情况下，激子的偶极矩将与传播的方向垂直．当激子传播时，它将与晶格振动或晶格缺陷起作用，于是产生散射．偶极矩与传播方向平行的激子也是可能的，这两种类型的激子可以通过散射过程来彼此互相轉換．一个激子的光学寿命 τ，即从激子产生到电子与空穴复合而发射出一个光子的瞬間所渡过的平均时間，大概为 10^{-8}秒的数量級（相当于偶极子輻射的发射）．不过，远在其光学寿命終了之前，这个激子就可以把它的能量传給晶格缺陷．例如，一个激子可以把它的能量传給一个 F 心，于是把一个被俘获的电子提升到导带．激子也可以在一个負离子空格点附近把它們的能量传給滿带中的一个电子，于是产生一个 F 心．在 15-9 节中将对这些内容作进一步的討論．馬卡斯和亥勒給出一个激子的有效質量为

$$m^* \approx m(3\pi/4n)^{1/3}/f_{n_0}a_e \qquad (15\text{-}3)$$

此处 n 为单位体积中的离子数，m 为自由电子的質量，a_e 为激发了的原子的有效波尔半径，f_{n_0} 为联系基态与激发态的振子強度．若 $f_{n_0} \simeq 1$，如在碱金属卤化物中的情况，根据（15-3）可以断定 $m^* \simeq m$．所以在室温时，一个激子的速度近似地等于一个热激发电子的速度，即是，$v \simeq 10^7$ 厘米/秒．故一个激子在其光学寿命期間所行的总路程便为 $10^7 \times 10^{-8} = 0.1$ 厘米的数量級．由于被声子和缺陷散射的結果，如在任意一种布朗运动中一样，实际上路程是卷曲了的．若我們假定一种散射的平均自由程 $\lambda_s \simeq 10$ 埃，便得到平均平方位移

$$\langle r^2 \rangle = 2D\tau = \frac{2}{3}\lambda_s v\tau \simeq 10^{-8}\ \text{厘米}^2 \qquad (15\text{-}4)$$

10) W. R. Heller and A. Marcus, *Phys. Rev.*, **84**, 809 (1951).

所以，在光学寿命期間，激子从原点起平均走过的位移近似等于 10^{-4} 厘米.

15-4. 单离子中电子-空穴相互作用的实例

鉴于激子概念的重要性，考虑下例中一个电子与一个空穴之間的庫伦相互作用是有用处的. 从一个自由鈉原子中移去一个 $3s$ 电子将需要电离能(5.12 电子伏). 当移去第二个电子时将再要求一个电离能 47 电子伏，如图15-5a 所示. 乍看来我們将因此而預期，在一个鈉离子中把一个 $2p$ 电子激发到 $3s$ 能級时，就必須有約为 42 电子伏的能量. 但是，我們在实驗中发現只有 33 电子伏. 这使得这个激发了的离子的电子能級图如图 15-5b 所示. 所以，由于这个电子与在 $3p$ 能級上的空穴之間庫伦作用的結果，这个在 $3s$ 能級中的电子比在原子中的 $3s$ 电子被束縛得要強一些. 在这种情况中，相互作用能約为 9 电子伏.

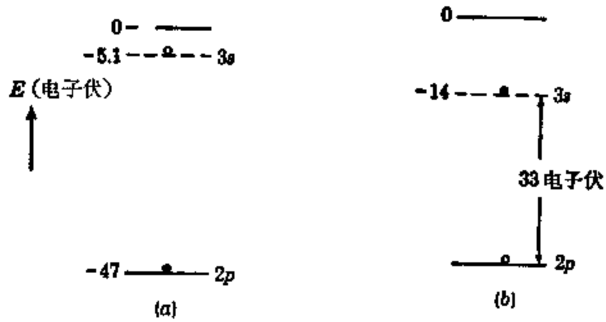


图 15-5. 一个带有单电荷的鈉离子的能级示意图 (a); 把一个 $2p$ 电子激发到 $3s$ 能级只需要 33 电子伏(b)，而不是 42 电子伏，说明电子空穴的相互作用.

15-5. 定性地討論晶格缺陷对电子能級的影响

到现在为止，我們只考虑了完整晶体. 但是，如我們在前面章节中已經看到的一样，任何一种晶体除开化学杂质以外都包含有

一些各种各样的缺陷(空格点,空格点集团,填隙原子,位错). 这类缺陷的存在会使电荷的分布改变,我們預期在这些缺陷附近电子的能級也要改变. 作为一个簡单的例子,考虑如在 NaCl 晶格中的一个正空格点. 因为一个正空格点的行为如一負电荷,故在空格点附近的一个 Cl^- 离子中的 $3p$ 电子,其束縛就不会象在通常情况中的那样強. 所以与通常的情况比較,使这样一个 Cl^- 离子中的电子电离或激发要容易一些(如图 15-6 中的 A). 换句話說,这

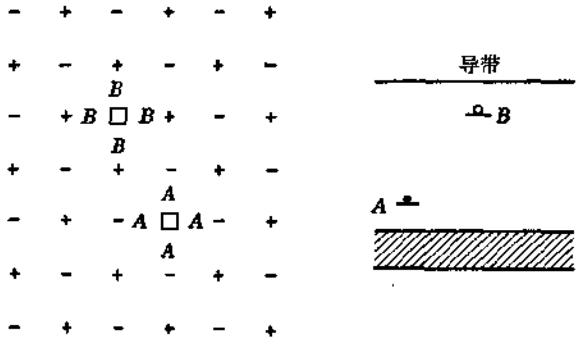


图 15-6. 围绕一个正离子空格点的负离子,其外层电子所占据的能级是在满带之上(A);相当于围绕一个负离子空格点的正离子,其空着的能级是在导带之下(B). 已省略掉 A、B 能级的激发态.

些 Cl^- 离子的外层电子并不是在滿带以內,而是处于在滿带以上的能級上. 如图 15-6 所示;用短画代表这种能級,这样画法应当理解为有下列含意: 这种能級是局限在某个特殊空格点的附近. 因为围繞每个正离子空格点有六个 Cl^- 离子,故每个空格点引起六个这样的能級. 在較差的程度上,类似的考虑适用于次最近邻的 Cl^- 离子;相当于这些离子的 $3p$ 电子能級更靠近于滿带.

可以指出的是,若因某种原因在滿带中产生了一个自由空穴,则这个空穴可以被上述 A 能級中的一个能級所俘获. 这是不足为怪的,因为缺少一个正离子的地方将是一个有利于容納一个正空穴的处所. 被俘获的空穴,可以用一个在正离子空格点附近的 Cl

原子来代表．事实上,因为周围的六个卤族离子是等价的,这个空穴大概会为它們所共有．被俘获的这类空穴称作V心；在15-12节中将对此作討論．

可以用类似的方式討論一个負离子空格点附近的情况．假定我們用某种方法在导带中产生了一个自由电子．可能俘获这个电子的地方将是一个負离子空格点;后者具有一有效正电荷,故能吸引电子．在此情况中,这个电子为周围的六个Na^+离子所共有,所产生的中心称作F心．在能級图中这意味着，围繞一个負离子空格点的Na^+离子的空$3s$态(图15-6中的B)不是在导带內而是在导带以下．

总起来我們可以說，正离子空格点在满带以上产生被占据了的电子能級;負离子空格点在导带以下产生空着的能态．显然,由于能級图中的这些改变,将有新的吸收带产生,其吸收的強度与晶格缺陷的密度成比例．更为复杂的晶格缺陷,如缺陷对,三缺陷集合体,等等,也会使吸收譜改变．一般說来，新的吸收带是在第一个基本吸收带的尾部．所以,虽然可以(例如通过改变温度)观察到尾部的改变，但要能分辨出新的带是困难的．不过，在低温时，人們已观察到所謂的α带，人們认为它是与存在着单个負离子空格点相联系的[11]．

15-6. 包含过剩金属的非化学比晶体

通过研究非化学比晶体、卽包含一种过剩組份的晶体的性質，对具有半导体性質的离子晶体获得了大量的基本知識．例如，把一种碱金属卤化物晶体在其金属組分的蒸气中加热，便使这种晶体包含过剩的金属．現在将討論由于这种过剩金属所引起的一些性質．

---

11) Delbecq, Pringsheim, and Yuster, *J. Chem. Phys.*, **19**, 574 (1951); **20**, 746 (1952); 同时参看 W. Martienssen, *Z. Physik*, **131**, 488 (1952); W. Martienssen and R. W. Pohl, *Z. Physik*, **133**, 153 (1952).

F心 首先，在金属蒸气中将晶体加热然后淬火使之冷到室温，在可见光或紫外光处它将显示一个吸收带，而原晶体在这些频率范围是透明的．这种带称作F带（德文中的颜色一字为 Farbe）．作为一个例子我們在图15–7 中举出莫耳沃在不同温度在 KBr 中所得的F带[12)]．若将晶体加热，则吸收带的寬度增加，其位置也将向較低能量方面移动．在表15–3 中給出了碱金属卤化物在室温时的F带峯的位置．值得提及的是，莫耳沃証明[12)]，F吸收頻率ν_F与最短的离子間距a之間是近似地以下述表达式联系的，

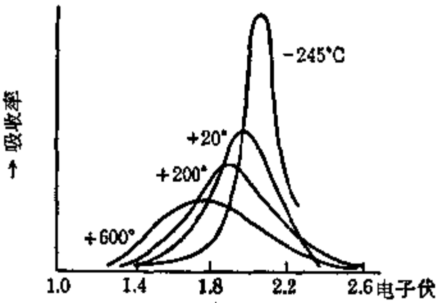


图 15–7． 在各种温度（℃）下测量的，由于 KBr 中所含过剩钾而引起的光吸收，与光子能量的函数关系．［取自 Mollwo，参考 12］

$$\nu_F a^2 \simeq 0.5\ 厘米^2秒^{-1} \tag{15-5}$$

由于存在着F带，晶体具有一种有色的外观；例如，包含过剩 Li 的 LiF 是粉紅的；包含过剩 K 的 KCl 是紫色的，包含过剩 Na 的 NaCl 是褐黄色的，等等．

在一給定的温度，吸收带峯的高度与单位体积中的F心数是

表 15–3． 碱金属卤化物中F心的吸收能量，以电子伏作单位

LiF	5.0	NaF	3.6	KF	2.6				
LiCl	3.1	NaCl	2.7	KCl	2.2	RbCl	2.0	CsCl	2.0
LiBr	2.7	NaBr	2.3	KBr	2.0	RbBr	1.8		
				KI	1.8	RbI	1.6		

12) E. Mollwo, *Z. Physik*, **85**, 56, 62 (1933)；根据 L. Pincherle, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), **64**, 648 (1951) 的计算可以解释这样的事实：ν_F 主要决定于a，只是在非常小的程度上与物质的介电常数有关．

成比例的．根据色散理論，斯馬庫拉对 F 心密度 n_F 推出了如下的公式[13]：

$$fn_F = 1.31 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2+2)^2} K_{最大} H \text{ 每厘米}^3 \qquad (15\text{-}6)$$

此处 f 为振子強度，n 为折射率，$K_{最大}$ 为在峯値处以厘米$^{-1}$作单位的吸收系数，而 H 为以电子伏为单位的带的半寬度．克来席諾利用化学方法测量了过剩的金属，并与公式(15-6)作了比較，对 KCl 获得振子強度 $f=0.81$[14]．若 f 为未知，則公式(15-6)只能用来决定 F 心密度的数量級．应該加注說明的是，根据近来对自旋共振研究的結果看来[15]，斯馬庫拉的推导是値得怀疑的．

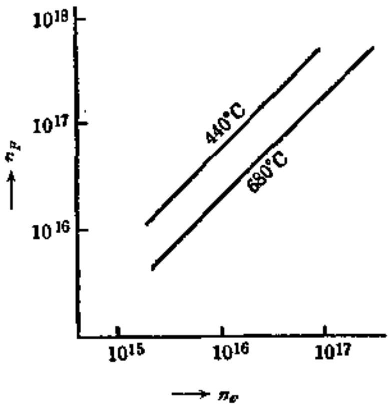


图 15-8．当晶体溫度为 440°C 和 680°C 时，KBr 中 F 心的飽和密度(n_F)与金属蒸气中原子密度(n_v)的函数关系．[取自 Rögener，参考 16]

F 心密度与金属蒸气压和温度的函数关系　如在下面要进一步解释的一样，可以把晶体对碱金属的吸收描述为一种扩散现象．若晶体处在給定温度下，并且在容器中每单位体积內含有給定数目的金属原子（碱金属蒸气是单原子的），就会获得某种飽和密度的 F 心．在图 15-8中給出了勒根訥对 K 在 KBr 中所获得的一些結果[16]．可以提到的是，他假定在公式(15-6)中 $f=1$，故实际上 F 心的密度比图中的要略大些．根据这些测量可以得出一些結論．首先，

13) 参看 R. Hilsch and R. W. Pohl, *Z. Physik*, **68**, 721 (1931); F. Seitz, *Revs. Mod. Phys.*, **18**, 384 (1946); **26**, 7(1954).
14) F. G. Kleinschrod, *Ann. Physik*, **27**, 97 (1936).
15) 参看，例如，F. Seitz, *Revs. Mod. Phys.*, **26**, 7 (1954).
16) H. Rögener, *Ann. Physik*, **29**, 386 (1937).

为簡单計径以 n_F 代表的飽和值，与每单位体积蒸气中的K原子数 n_v 是成比例的. 所以与滲入过剩金属相当的化学反应可以写作

$$\text{蒸气中的金属原子} \rightleftarrows F\text{心}$$

根据质量作用定律，于是我們得到

$$n_F/n_v = \text{常数}\ e^{-\phi/kT} \tag{15-7}$$

此处 ϕ 代表从蒸气中取出一个原子并且使之滲入晶体而成为一个 F 心时所需要的能量. 在图 15-9 中，如勒根訥对 KBr 和 KCl 所給出的一样[16]，我們把 n_F/n_v 作为 T^{-1} 的函数作了图. 根据它們的斜率便得到

对 KBr 中的 K $\phi = -0.25$ 电子伏

对 KCl 中的 K $\phi = -0.10$ 电子伏

注意，在这两种情形中 ϕ 都是負的，即是，把一个原子从蒸气中取出并放进晶体时要放出能量. 我們看到，在这些晶体中 $n_F > n_v$.

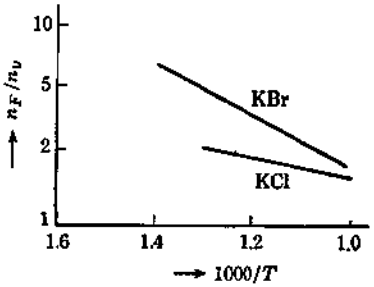


图 15-9. KBr 和 KCl 中比数 n_F/n_v (以对数的方式)对絕对温度倒数的作图. [取自 Rögener，参考 16]

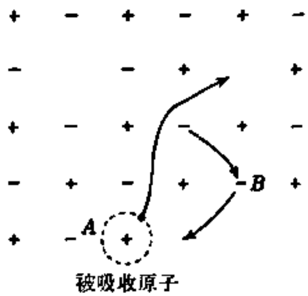


图 15-10. 在碱金属卤化物中滲入过剩金属的可能机制 (参看正文).

F 心模型 虽然前此有过一些其它的解释，但現在一般都認为 F 心是：一个負离子空格点俘获了一个电子. 首先德博厄建議了这个模型[17]，并由格尔內和莫特作了进一步的发展[18]. 按照这个模型，把过剩金属滲入到晶体之中，可以用如下方式来描繪. 第

17) J. H. de Boer. *Rec. trav. Chim.*, **56**, 301 (1937).

18) R. W. Gurney and N. F. Mott, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 506 (1938).

一步是晶体表面,例如图 15-10 中的 A 点,从蒸气中吸附一个金属原子. 然后这个原子分裂成一个正离子和一个电子. 晶格中一个如 B 的負离子便可能跳进一个靠近 A 的位置,在晶体表面开始形成新的一层. 这个电子及在 B 处所产生的負离子空格点扩散入晶体內部,电子将在一个区域之中被俘获,該区域的势能正好在导带以下提供了一个能級. 显然缺少了一个負离子的晶格位置能形成这样一个区域. 被俘获的电子为围繞这个空格点的六个正离子所共有. 我們着重指出,在上述图画中,因为每增加一个电子,就会有一个負离子空格点产生,故"空着的"負离子空格点数維持为一常数. 賽茨曾指出,形成 F 心的实际机制也許与此略有不同;問題在于:正离子空格点和負离子空格点由于庫伦吸引作用将傾向于形成空格点对或更复杂些的集合体[19]. 不过,若一个电子碰到了一个离子空格点对,首先这个电子将被这个对俘获,然后,因为一个电子和一个負离子空格点的結合能(~2 电子伏)比一个空格点对的結合能(~1 电子伏)要大,所以正离子空格点将分开来而向他处漂移. 換句話說,一个負离子空格点与一个电子结成伙伴比它与一个正离子空格点结成伙伴更为有利. 这种机制的結果与上面所描述过的机制的結果自然是一样的.

这种 F 心的模型已为例如下述事实所証实:在鉀蒸气中处理过的 KCl 与含有过剩 K 的 KCl 具有完全一样的吸收带,即是,F 带与滲入的金属无关. 而且,若用紫外光,X 射綫,或别种产生自由电子的輻射照射化学比的晶体时,也将产生同样的带. 这些自由电子最終将在負离子空格点处被俘获而形成 F 心.

同时,威特所作的观察,即若引入过剩金属則晶体的密度将減小[20],也是与上述 F 心模型吻合的. 在实驗誤差范围以內,在 KCl 中观察到的密度減小,与这样的概念是一致的:即是每形成一个 F 心則有一个負离子空格点产生.

19) F. Seitz, *Revs. Mod. Phys.* **18**, 384 (1946).
20) H. Witt, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen*, **1952**, 17.

虽然要到后面才給出实驗的証据，但在此可以指出，人們相信 F 吸收带是由于把 F 心的电子激发到靠近导带的一个激发态，但并不激发到导带所引起(参看图 15-11)的．与此相联系，值得指出的是，克来席諾观察到的 F 带并不呈簡单的鉀形，而是在短波长的一边具有一个肩状突起和一个尾部[21]．賽茨曾为这种肩部建議了一个名詞“K 带”．K 带本身可能相当于把电子激发到一个在第一激发态与导带之間的激发态上的跃迁；尾部則可能相当于从 F 心基态到导带的跃迁．

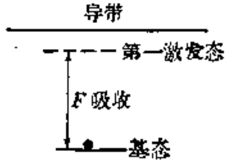


图 15-11．一个 F 心的能級．F 吸收带起源于从基态到导带下第一个激发态之间的跃迁．

对 F 心的理論計算　一些研究者对一个电子在一个負离子空格点場中的运动，作了理論的計算[22]．因为电子本身所具有的势能是电子波函数的函数，在这些計算中必須采用自洽場方法．因为篇幅限制，不可能在此討論这些模型，我們請讀者閱讀有关这个課題的文献．除开附注 22 中所提到的最后一篇以外，在所有文章中都假定电子是在一种球形对称的場里运动．在球形对称的近似里，在 F 心中一个电子的基态为 $1S$ 态，而 F 吸收带則相当于从 $1s$ 到 $2p$ 的跃迁．計算出来的吸收頻率与实驗值相当吻合．

我們在上面已經提到过，F 带的寬度随温度增加而增加，与此同时峯值向較低能量移动．虽然在晶格振动和晶格膨胀的基础上对此可作定性的了解，但对这些效应作定量解释的第一个認眞的尝試并不早于 1950[23]．在此不可能討論从那时以来关于这个課題

---

21) F. Kleinschrod, *Ann. Physik*, **27**, 97 (1936).

22) S. R. Tibbs, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1471 (1939); J. H. Simpson, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A197**, 269 (1949); L. Pincherle, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), **64**, 648 (1951); J. A. Krumhansl and N. Schwartz, *Phys. Rev.*, **89**, 1154 (1953); T. Inui and Y. Uemura, *Progr. Theoret. Phys.* (Japan), **5**, 252, 395 (1950).

23) K. Huang and A. Rhys, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A 204**, 406 (1950); 同时参看 H. J. G. Meyer, *Physica*. **20**, 181 (1954); **20**, 1016 (1954); **21**, 253 (1955).

所发表的那些相当复杂的計算．

F 心的磁学性质　因为 F 心上包含一个未配对的电子，可以預期以金属增色的晶体具有順磁特性；琼森已观察到靜态順磁性[24]．近来，已采用自旋共振技术研究 F 心的結构[25]．确定每单位磁場所产生的能級分裂的迴轉磁比 g 为 1.995 ± 0.001，而不是与自由电子相当的 2.0023．这个結果連同从綫寬測量所得的結果說明，如我們預期的一样，F 心中的电子与围繞着它的正离子和負离子在相当大的程度上迭交着．关于这类实驗的詳細解释，我們請讀者参考文献．

F 心的发光　我們可以預期，一个激发了的 F 心将放射出一个光子而回复到基态．根据前面的討論，显然可以看出，企图观察这种发光的实驗必須在低溫下进行，因为若不如此則电子就不会停留在激发态，它将进一步地通过热激发的方式而进入导带．最近玻登、范杜恩和哈文在增色的碱金属卤化物中曾观察到 F 心的发光[26]．他們用 F 带的光照射晶体，在 20°K 和 77°K 处观察到在紅外区的发光．在图 15-12 中我們复制了 20°K 处的发射光譜．在下面以电子伏为单位給出了在 20°K 时发射光子的能量，以及在室溫时与 F 带吸收相当的光子能量．我們看到，吸收頻率差不多为发射頻率的两倍，若所指的是 20°K 的吸收能量則这种差异实际上还要大一些．这又清楚地說明弗兰克-康登原理在离子晶体中的重要性．在已經产生光激发后，在激发了的 F 心附近的离子将自动調整而形成新的电荷分布，于是放出能量(相应于图15-1

24) P. Jensen, *Ann. Physik*, **34**, 161 (1939).

25) C. A. Hutchison, *Phys. Rev*. **75**, 1769 (1949); C. A. Hutchison and G. A. Noble, *Phys. Rev.*, **87**, 1125 (1952); E. E. Schneider and T. S. England, *Physica*, **17**, 221 (1951); M. Tinkham and A. F. Kip, *Phys. Rev.*, **83**, 657 (1951); A. H. Kahn and C. Kittel, *Phys. Rev.*, **89**, 315 (1953); Kip, Kittel, Levy, and Portis, *Phys. Rev.*, **91**, 1066 (1953); A. M. Portis *Phys. Rev.*, **91**, 1071 (1953).

26) Th. P. J. Botden, C. Z. Van Doorn, and Y. Haven, *Phillips Research Repts.*, **9**, 469 (1954).

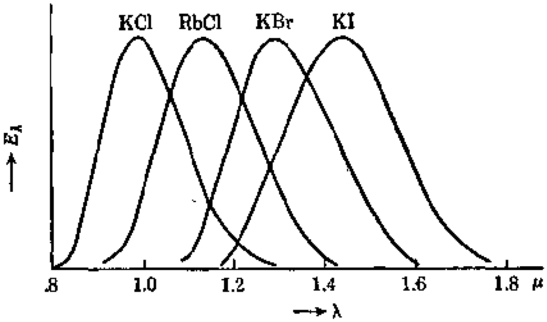


图 15-12. 在 20°K 时，一些碱金属卤化物中的 F 心发光的发射谱.
[取自 Botden, Van Doorn and Haven, 参考 26]

中的代表点从 B' 移到 Q). 在产生这种离子位移后，当电子回到基态时就会发射出一个紅外的光量子.

表 15-4. F 心的吸收及发射能量(电子伏)

	吸 收	发 射
KCl	2.2	1.25
RbCl	2.0	1.10
KBr	2.0	0.96
KI	1.8	0.85

15-7. F 心轉变成 F′ 心以及相反的轉变

若以 F 带的光照射一种包含 F 心的增色晶体，则在 F 带的长波边出现一个新带. 这个新带通过 F 带的減弱而增強，称之为 F' 带. 例如在图 15-13 中，曲綫 A 表示在 38°K 时对每立方厘米包含 1.6×10^{16} 个 F 心的 KCl 晶体所測得的吸收光譜[27]. 若在 173°K 时，用 F 光照射后，則 F 带減弱并出現了 F' 带(图 15-13 中的曲綫 B 是再在 38°K 所作的測量). 因为引起 F' 吸收的电子比 F 心中的电子束縛得更弱一些，故只有在相当低的溫度时 F' 心才

27) R. Hilsch and R. W. Pohl. Z. *Physik*, **68**, 721 (1931).

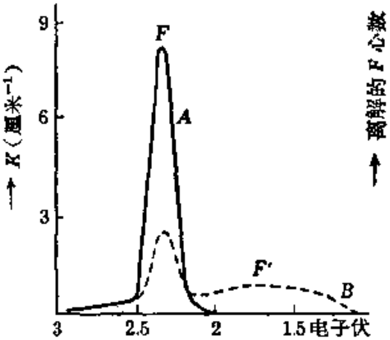


图 15-13．在 173°K 时，用 F 光照射一种增色晶体，因 F 带减弱而形成了 F′带．[取自 Hilsch and Pohl，参考 27]

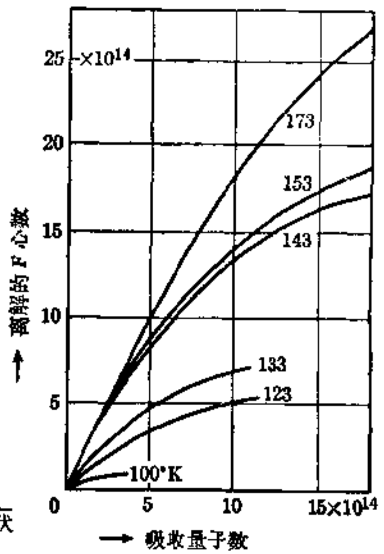


图 15-14．在各种温度下，离解的 F 心数与吸收的 F 量子总数的函数关系．[取自 Markham，参考 28]

是稳定的．在較高温度时，F' 心便通过热激发而分解并重新形成 F 心．为了研究 F 心轉变成 F' 心以及相反的轉变，皮克在不同的温度下，对这些过程的量子效率作了一些有意义的实驗[28]．例如，图 15-14 給出了不同温度下 KCl 中离解的 F 心数与所吸收的 F 心量子数的函数关系．这些曲綫的斜率給出量子产額，即是，每吸收一个量子所离解的 F 心数．我們注意到，在 140° K以上，各曲綫开始时的量子产額为 2，即是，在此温度范围内每吸收一个量子就要离解两个 F 心．这个事实提示了如下的解释：大約在 140°K 以上的温度时(但在 F' 心变成不稳定的温度以下)，每个被吸收的 F 量子在导带中产生一个电子；这个自由电子在晶体中漂移，然后被另一个 F 心所俘获，形成一个 F' 心．所以一个 F' 心便相当于在

28) H. Pick, *Ann. Physik*, **31**, 365 (1938); **37**, 421 (1940). 在此处所给的解释取自 J. J. Markham, *Phys. Rev.*, **88**, 500 (1952).

一个負离子空格点处俘获了两个电子．因为这个負离子空格点相当于一个单位正电荷，故这两个电子只受到微弱的束縛（参看图 15-15）．关于这种图画的正确性，曾从光电导的测量中获得了更

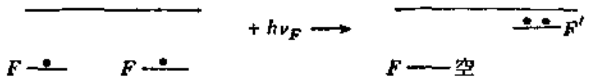


图 15-15． $2F \longrightarrow F'$ 反应的示意图．若要这种反应能够进行则温度必须足够高，以致在吸收一个 F 光子时，能在导带中产生一个自由电子，然后这个电子又可能被另一个 F 心所俘获．与此同时，温度也必须足够低，使得 F' 心能够是稳定的．

多的証据，这将在下节中討論．馬克哈姆証明，根据皮克的数据可以得出結論，导带中的一个电子形成一个 F' 心的俘获截面，比一个負离子空格点形成一个 F 心的截面要大得多．

在温度为 140°K 以下，用 F 光开始照射时，量子产額急剧下降的現象可作如下解释：一个 F 心相当于在一个負离子空格点处俘获一个电子，故当电子距空格点較远时，它将在电場 $-e^2/\epsilon_0 r^2$ 中运动，此处 ϵ_0 为高頻介电常数[29]．如在一个氫原子中一样，在电离的連續譜以下即在导带以下，必定存在一些激发态．莫特假定，吸收一个 F 量子后，将使这个电子从基态提升到接近于导带但还沒有进入导带的第一个激发态（图 15-11）．若温度在 140°K 以上，晶格热振动会足够強，足以提供所需要的額外能量使电子从激发态提升到导带，但是，在較低温度时，則电子落回到基态的几率将起决定作用．所以，在較低温度时，吸收一个 F 量子并不能使电子自由，于是使在 $2F \rightarrow F'$ 反应中的量子产額减小了．

若延长照射时間，量子产額将減小，这是由于增加了負离子空格点数而引起的結果；这将使导带中的电子被負离子空格点俘获的几率增加．

29) N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), **50**, 196 (1938).

皮克利用一种增色的 KCl 晶体获得了另一組有意义的数据，在这种晶体中 80% 的 F 心轉換成了 F' 心。在这种晶体中我們可以研究相反的过程，卽是，用 F' 光照射把 F' 心轉变成 F 心。在图 15-16 中我們复制了馬克哈姆对皮克数据的分析，将形成的 F 心

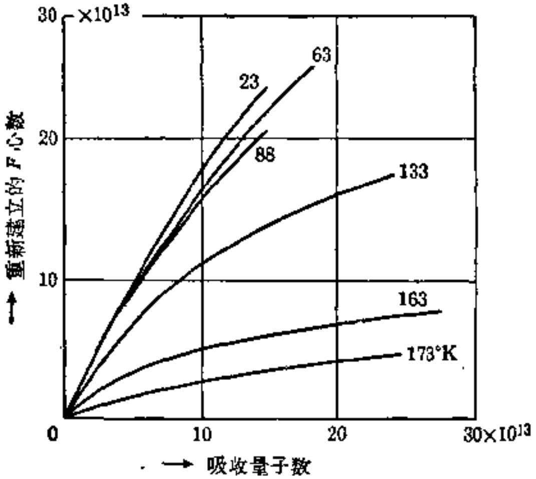


图 15-16.　重新建立的 F 心数，与所吸收的 F' 心总数的函数关系。
[取自 Markham，参考 28]

数与吸收的 F' 光子数的函数关系作了图[28]。我們看到，在一直到 90°K 左右的低温，至少在照射开始时，每吸收一个 F' 光子就有两个 F 心形成。这与上面討論过的 F' 心模型是吻合的：一个 F' 心放出一个电子后便轉換成一个 F 心；这个自由电子被一个負离子空格点俘获后又产生第二个 F 心。若把一个負离子空格点俘获住一个电子的过程当作是分两步来进行的，便可解释量子产額在高温时的降落：首先电子被激发态俘获；然后它或者落回到基态或者从晶格振动吸收能量后又被释放出来。所以，当温度升高后，一个自由电子与一个負离子空格点形成 F 心的俘获截面就减小了。在継續进行照射时量子产額之所以减小，是由于 F 心数增加以及負离子空格点数减少所引起的結果。

15-8. 包含过剩金属的晶体的光电导

在上面我們已經看到,若温度不是太低,一个 F 心在吸收一个 F 光子后便产生一个自由电子. 所以若用 F 光照射一种含有 F 心的晶体,并且同时在晶体上加一电場,便能观察到光电流. 不过,若只有电子是可动的,則很快就会在晶体中建立起空間电荷,于是使电場及电流降低. 这种空間电荷或者由从阴极进入晶体的电子所中和或者通过晶体中的电解型的传导而消逝. 若情形不是这样,則可通过在較短期間內使用較低的光強来避免这种空間电荷的困难. 在簡单地討論頗耳集体所作的一些經典实驗之前,对光电导的过程(假定已經避免掉空間电荷效应)作一些一般的說明是有用处的.

例如說从 F 心释放出来的电子将在导带中作无規則的运动. 若有一电場 E 存在时,它将以速度

$$v_d = \mu E$$

向阳极方向漂移,此处 μ 为迁移率. 在一定时間以后,它被坑陷在某些晶格缺陷处,我們暫时假定它会保持在被坑陷状态,那末我們可以使导带中的电子与某一种寿命 τ 相联系. 除非电子在被坑陷以前已达到阳极,則电子在电場方向所漂移的距离为

$$x = v_d\tau = \mu E\tau \tag{15-8}$$

假定电子是在距阳极 x_0 处被释放出来的,并令 L 为两个电极之間的距离(图 15-17). 根据 $x < x_0$ 或者 $x > x_0$,則通过外綫路的电荷分别为 ex/L 及 ex_0/L. 令 N_p 表示晶体每秒所吸收的光子数,并令 η 表示一个被吸收的光子实际上产生一个自由电子的几率. 假定对所有被考虑的电子 $x < x_0$,利用(15-8)我們便得到电流,

$$I = \eta N_p ex/L = \eta N_p E\mu e\tau/L \quad 若\ x < x_0 \tag{15-9}$$

所以 I 应当与电場強度 E 成比例. 不过,当 E 增加时,x 会增加,而且 x 可能变得比 x_0 大. 于是我們預期,I 对 E 的曲綫在高場強度时将达飽和. 事实上,若在晶体中距阳极 x_0 的一薄片处用光照

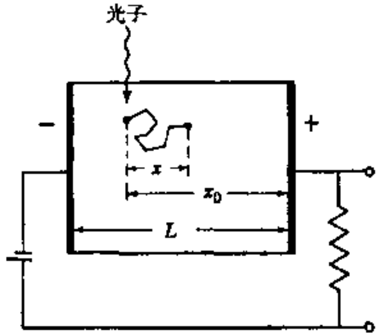


图 15-17．说明一个光电子在寿命 τ 期間，在外电場作用下所漂移的距离 x。

射，我們将得到

$$I_{最大} = \eta N_p e x_0 / L \tag{15-10}$$

类此，对一种均匀照射的晶体则得

$$I_{最大} = \eta N_p e / 2 \tag{15-10a}$$

看来只是当晶体太薄无法用来作光电导实験时，在碱金属卤化物中才会出現飽和．不过，在銀的卤化物、硫化鋅、及金鋼石中已經观察到飽和．

以上的考虑是以方程(15-8)、即是以被释放的电子具有一个平均寿命 τ 为基础的．換句話說，曾經被俘获过的自由电子是不会对电流作貢献的，除非是在吸收能量后再度被释放．这种电流称作"原电流"．但是，若在吸收一个光子之后例如說从 F 心释放出来的一个电子，假定它最后又被另一 F 心所俘获而形成一个 F' 心；若温度足够高时，它可能又通过热激发而变成自由的．显然，这种过程会增加有效的寿命；所产生的"額外"电流称作"副电流"．显然副电流与原电流不同，其大小強烈地与温度有关．

作为一个具体的例子，我們将利用由于金属組份过剩而包含 F 心的碱金属卤化物，来簡短地討論一些光电导的經典实驗．我們在图 15-18 中画出了在有色 NaCl 晶体中，在不同温度下所观察

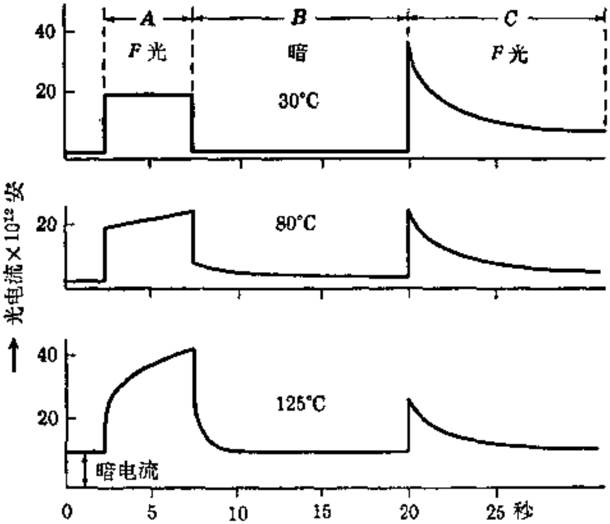


图 15-18. 在每立方厘米包含 8×10^{15} 个过剩 Na 原子的 NaCl 晶体中,在不同温度时,光电流与时间的函数关系. [取自 Glaser and Lehfeldt, 参考 30]

到的作为时間函数的光电流[31]. 在时間間隔 A 內用 F 带的光照射晶体. 跟着有一段暗間隔(B),最后以 F' 带的光照射晶体(C). 当温度在 30℃ 以下,我們在間隔 A 內观察到一种恆定电流. 这是满足于关系式(15-9)的眞正的原电流. 所以 $\eta x/E$ 量应与电場强度无关,与实驗吻合. 根据前节所述,我們預期在用 F 光照射期間会形成 F' 心. 从时間間隔 C 內可以看出情形的确是这样,如預期的一样,这段間隔也說明在低温产生了較多的 F' 心. 在較高温度时,在間隔 A 內所增加的电流,是由于通过热激发有电子从 F' 心中释放出来的結果; 这种效应产生了如上所述的副电流. 由于同样的理由,在較高温度在暗間隔 B 內仍有一些电流流过.

在靠近导带处存在着 F 心的激发态(見前节), 为图 15-19 所証实,在該图中对包含 F 心的 KCl 晶体,作出了量

30) G. Glaser and W. Lehfeldt, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen*, **2**, 91(1936); 同时参看 R. W. Pohl, *Physik, Z.*, **39**, 36 (1938).

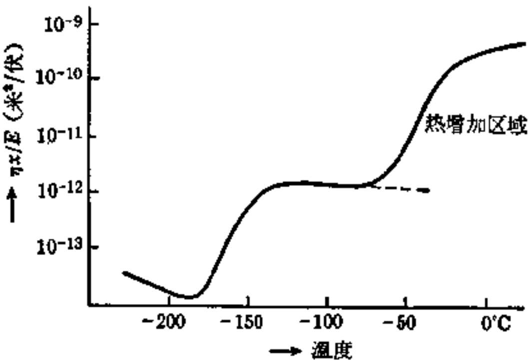


图 15-19．在每立方厘米包含 2.7×10^{16} 个 F 心的 KCl 晶体中，$\eta x/E$ 量与温度的函数关系．[取自 Pohl，参考 30]

$$\eta x/E = IL/N_p eE \qquad (15\text{-}11)$$

与温度的关系图．在 −140℃ 以下的急剧降落，是由于从 F 心释放一个电子的量子效率 η 降低了的结果．在室温以上有效位移的增加，则是由于从 F' 心热激发了电子的結果．在 −180℃ 以下的范围大慨是相当于从胶体鈉粒子中释放出的光电子．

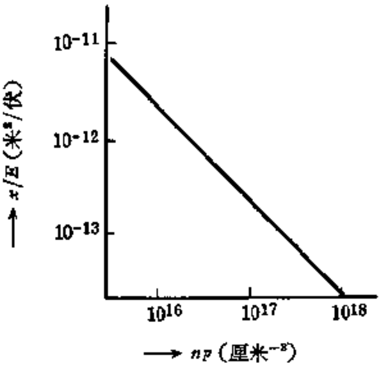


图 15-20．在 −100℃ 处，KCl 的 x/E 量与 F 心密度 n_F 的函数关系．[取自 Pohl，参考 30]

图 15-20 表示了另外一种証实前节結論的有极大意义的結果，在該图中，在一个固定温度 −100℃ 下作出了 KCl 的 x/E 与 F 心的密度 n_F 的关系图．在此温度，可以取 η 为 1．我們注意到，这条双对数图的直綫的斜率为 45°，說明在所涉及的 F 心密度范围以內，x 与 n_F 成反比．于是根据 (15-8) 可以断定，俘获一个电子的平均自由程与 n_F^{-1} 成比例，这又一次指出对自由电子而言 F 心为一种強有力的陷阱．我

們让讀者証明，根据图 15-20 可以估計俘获截面約为 10^{-14}—10^{-15} 厘米^2。

15-9. 碱金属卤化物中的光电效应

虽然对絕緣体的光电效应沒有作过非常彻底的研究，阿普克和塔弗特[31]最近对碱金属卤化物所作的一些实驗指出，这类的研究对晶体缺陷的性質可以提供有用的知識。如在金属中对这种效应所作的研究一样，我們可以測量每一个入射光量子所发射的光电子数与所用光波頻率的函数关系，以及发射电子的能量分布。在純碱金属卤化物中，在导带中产生一个自由电子所需要的能量約为 8 电子伏，若要观察光电效应，則必須使用能量为这个数量級的光子。另一方面，若晶体中存在 F 心，即有电子被坑陷在导带以下約二电子伏的能級上，則我們預期到一个低得多的頻率閾值。从图 15-21 可以看出情形的确是这样，該图表示，在含有 F 心的碘化鉀中，每个量子的光电子产額。若 $h\nu \simeq 2.3$ 电子伏，則每入射一个光子就会发射出 10^{-8} 个电子，但这条曲綫急剧地上升到一个具有产額为 10^{-4} 的平坦区。样品是由电子轰击所产生的，每立方厘米包含約 10^{19} 个 F 心。对平坦区以外的上升部分可作解释如下：在室温 KI 的第一个基波吸收峯出現在 $h\nu = 5.66$ 电子伏处。所以能量为 5 电子伏的光子为相当于在这个带尾部中的輻射，故在晶体中产生激子。如在 15-3 节中提到过的一样，这些激子可以扩散通过晶体，并可能把它們的能量給予一个 F 心，因而在导带中产生能量为几个电子伏的电子。从图 15-21 中我們看到，这种通过激子而离化的过程将使产額增加 20 倍。这种推理为下列事实所証实：图 15-21 中的峯的形状与第一基波吸收带的形状是一样的。阿普克-塔弗特的实驗就是激子运动的最直接的实驗証据。关于这

31) 关于这个工作的评论参看 Apker and Taft 在 W. Shockley (*ed.*) *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Wiley, New York, 1952, p. 246 中写的一篇文章。

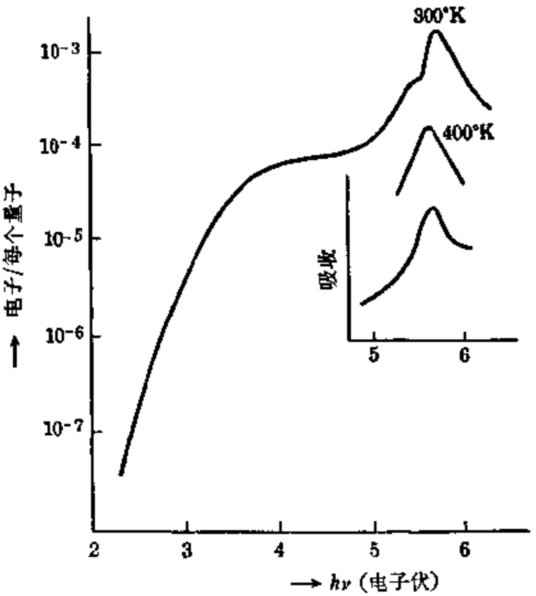


图 15-21. 在含有 F 心的 KI 中，每个量子的光电子产额的光谱分布．为了便于比较，在所附小图中给出了 KI 在 293°K 时的基波光吸收．[取自 Apker and Taft, 参考 33]

些結果的定量处理，我們請讀者参考亥布所写的文章[32]．

同时也观察到，激子可以与負离子空格点相互作用，因而产生一个 F 心，大概还会形成一个自由空穴．所以，若以第一基波吸收带的光照射原来沒有包含 F 心的晶体，激子就会产生 F 心，而后 F 心又可能被其它的激子离化．于是可以預期，随着时間的增加，F 心浓度会有一定积累；与此相联系光发射电流也会增加．根据阿普克-塔弗特所得的图 15-22 說明了这一点[33]．在同一图中也标明了晶体受热时产生的光发射的衰減．

32) M. H. Hebb, *Phys. Rev.*, **81**, 702 (1951).
33) L. Apker and E. Taft, *Phys. Rev.*, **79**, 964 (1950).

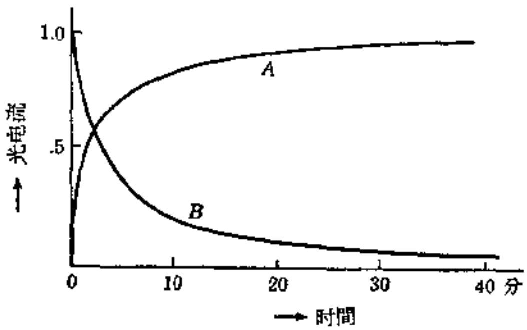


图 15-22. 在 300°K 以 5.66 电子伏的光子照射 KI,曲线 A 表示光电流的增长(任意单位). 曲线 B 表示将温度升高到 400°K 时所获得的衰减,升高温度使得 F 心"漂白"了. [取自 Apker and Taft, 参考 33]

15-10. *F* 心的集聚及胶体

在室温下,当用 F 光照射包含 F 心的晶体时,则在 F 带的长波边有一些带出現. 人們相信,使 F 心离化所产生的負离子空格点会与正离子空格点連合而形成空格点对. 这种对的可动性是很高的(参看 7-5 节), 于是提供了一种运輸負离子空格点的工具. 观察到的吸收带, 大概是由于 F 心与空格点的集聚产生的. 第一类这种集聚的产品即所謂的 R_1 带、R_2 带和 M 带(参看图 15-24).

在晶体中形成金属的胶体粒子是与上述集聚相关連的. 在 15-6 节中我們曾經看到, 若将一种碱金属卤化物例如在 600℃ 的金属蒸气中加热,然后淬火,便将观察到 F 心. 不过,若使晶体慢慢冷却,或者把一种淬了火的晶体在高温(例如在 250℃ 以上)加热,则以原子形式分散着的 F 心将凝結成胶体粒子的形式. 到高温时胶体又轉換成一些 F 心. 換句話說, 在胶体粒子与 F 心之間存在着一种平衡. 关于这个課題的詳細情形, 参看 F. Seitz, *Revs. Mod. Phys.*, **18**, 384 (1946); **26**, 7 (1954).

15-11. 霍耳效应及电子迁移率

最近雷菲耳德,利用特别适用于电阻率較高材料的技术,对包

含过剩鈉的 NaCl 测量了霍耳效应[34]. 在 82°K 所测量的电子迁移率为 260±30 厘米²/伏秒;他发現用同样单位在 200°K 则为 40 ±20. 麦克当納給出 NaCl 在室温的电子迁移率等于 12.5 厘米²/伏秒[35]. 在此可以指出，罗和派因斯最近对离子晶体中的电子迁移率进行了理論計算[36]. 弗月利什和莫特早期曾对电子迁移率作过計算[37].

15-12. 过剩卤族引起的色心

在前几节中我們主要討論了与过剩金属相联系的电子特性. 然而，在有些情况下也可以在碱金属卤化物中获得过剩的卤族. 例如,如莫耳沃所証明的一样,把 KI 在碘蒸气中作热处理,就会在紫外范围产生新的吸收带[38]. 莫耳沃把 KBr 在 Br_2 蒸气中加热,曾观察到类似的带，示如图 15-23. 这类色心称作 V 心，根据一种类似于在 F 心中所用的图画，可以了解存在这种色心的理由.

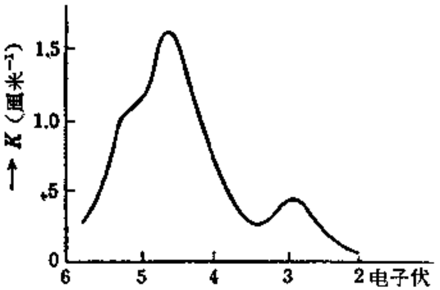


图 15-23. 莫耳沃在含有过剩溴的 KBr 中所观察到的 V 带. 主峯标明为 V_2 带,在左边未分辨出的带为 V_3 带.

滲入晶体中的过剩的溴，大概是以負离子的形式占据在正常的晶格位置. 每引入一个过剩的溴原子則产生一个正空穴. 这种空穴最可能出現在能够坑陷它的正离子空格点的附近. 例

34) A. Redfield, *Phys. Rev.*, **91**, 244, 753 (1953).
35) J. R. MacDonald, *Phys. Rev.*, **92**, 4(1953).
36) F. E. Low and D. Pines, *Phys. Rev.*, **91**, 193 (1953).
37) H. Fröhlich, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A160**, 230 (1937); H. Fröhlich and N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **171**, 496 (1939); 同时参看 F. Seitz, *Phys. Rev.*, **76**, 1376 (1949).
38) E. Mollwo, *Ann. Physik*, **5**, 394 (1937).

如，与坑陷空穴相联系的光吸收可能相当于电子从满带到空穴的跃迁。一个正离子空格点坑陷一个空穴称作 V_1 心。不过，有充足的証据使我們相信莫耳沃所观察到的主峯并不是由于这种簡单型式的色心所引起的。其理由如下：根据莫耳沃的实験，在給定溫度色心的飽和密度是与蒸气中的 Br_2 分子成比例的。根据質量作用定律，从蒸气中每吸收一个分子就必然要在晶体中产生一个色心。于是賽茨建議，相当于主峯的色心必然是属于一种分子型的，卽是，如图 15-24 所示，被一对正离子空格点所坑陷的两个空穴。

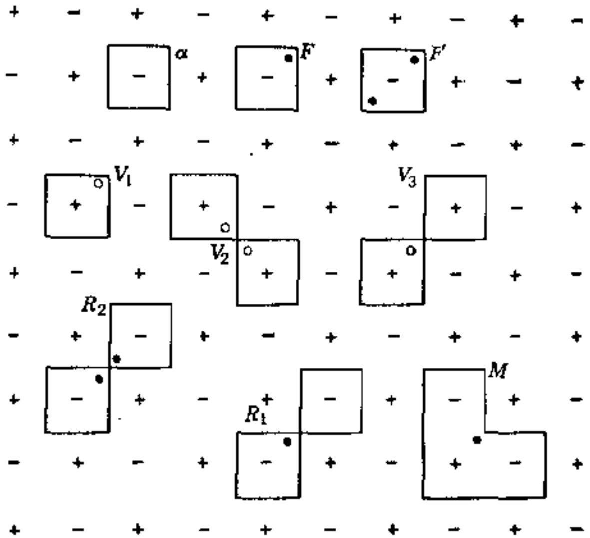


图 15-24. 一些色心的模型，方块代表离子空格点，点代表电子，空圈代表空穴。

这些色心称作 V_2 心。在各种性質的細节方面，目前对 V 心的了解还不及对 F 心的了解那样好。关于目前情况的总結請讀者参看 F. Seitz, *Revs. Mod. Phys.*, **26**, 7 (1954).

15-13. 用X射綫照射产生的色心

当一个X射綫的光量子通过一种离子晶体时，一般将产生一

个快速的光电子，其能量与入射量子的能量属于同一数量級．由于这类电子的質量小，它們具有的动量并不足以使离子产生位移，于是便通过产生自由电子及空穴、激子以及声子而把它們的能量消耗掉．显然，这样将产生被坑陷的电子以及被坑陷的空穴．所以，形成了F型及V型的色心．与增色晶体不同，在用X射綫照射过的晶体中，色心不是經久不变的．因为激发了的电子及空穴最后会复合，所以可以通过用光照射或加热来把它們脱色．不用討論詳細情形，显然已能看出，在不同

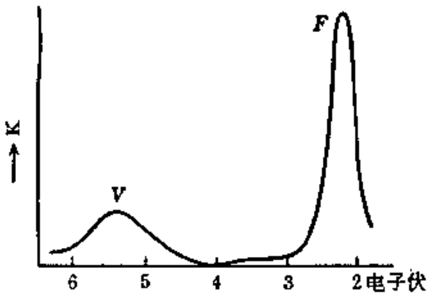


图 15-25．　在室温用X射线照射 KCl 所产生的F和V带．[取自 Dorendorf and Pick，参考 39]

温度研究晶体变色的情况、光电导及脱色作用，可以对色心的性質及它們之間的相互作用提供知識．作为一个例子，我們在图 15-25 中給出用X射綫在 20°C 时 KCl 中所产生的吸收譜[39]．

値得指出的是：用X射綫照射过程中所测出的碱金属卤化物的密度改变說明，照射一經开始晶格便开始膨胀．看来似乎在照射过程中形成了空格点[40]．最后膨胀达到飽和，对于綫度为1厘米的晶体，典型的飽和膨胀值为 5×10^{-5} 厘米．虽然在用X射綫照射产生空格点的过程中，看来位錯很可能起重要的作用，但对于这种过程的解释，目前尚处在揣测的阶段[41]．

参 考 文 献

J. H. de Boer, *Electron Emission and Adsorption Phenomena*, Cambridge, Lon-

39) H. Dorendorf and H. Pick, *Z. Physik*, **128**, 106 (1950).

40) K. Sakaguchi and T. Suita, *Technol. Repts. Osaka Univ.*, **2**, 177 (1952).

41) 参看 J. J. Markham, *Phys. Rev.*, **88**, 500 (1952)；同时参看 F. Seitz, *Revs. Mod. Phys.*, **26**, 7 (1954).

don, 1935.
N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford, New York, 1940.
R. W. Pohl, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), **49** (extra part) 3 (1937); *Physik. Z.*, **39**, 36 (1938).
F. Seitz, *Revs. Mod. Phys.*, **18**, 384 (1946); **26**, 7 (1954). （这两篇文章对碱金属卤化物的特性作了最为广泛的评论.）

习　　题

15-1．假定 KCl 的第一个特征吸收峯（在 7.6 电子伏处所观察到的），是由于把一个电子从一个 Cl^- 离子迁移到一个邻近的 K^+ 离子所引起的．假定原子核的位置是固定的，并且沒有极化，计算这个过程所需要的能量．将结果与观察值比较，并据此算出极化能．

15-2．假定 KCl 的第二个特征峯（在 9.4 电子伏处所观察到的），是由于把一个电子从一个 Cl^- 离子迁移到一个与之远离的 K^+ 离子所产生的．假定原子核的位置是固定的，并且沒有极化，计算这种迁移所需要的能量．将结果与观察值比较，并据此计算出极化能．

15-3．(a)証明在溫度 T 时，一种单原子气体的自由能为

$$F = -N_v kT[\log(2\pi mkT/h^2)^{3/2} + 1 - \log n_v]$$

此处 n_v 为单位体积內的原子数，N_v 为系统中的总原子数；m 为每个原子的质量．

(b) 若一种碱金属卤化物晶体包含着 N 个离子对及 n_F 个 F 心，相对于沒有 F 心的晶体而言这种晶体的组态熵是什么？

(c) 考虑一种碱金属卤化物晶体包含着 N 个离子对，在溫度 T 时与碱金属蒸气平衡．每立方厘米蒸气包含 n_v 个原子；每立方厘米晶体包含 n_F 个 F 心．若把一个原子从蒸气移到晶体中；忽略热熵的改变，对晶体加蒸气的系统写出自由能改变 ΔF 的表达式．因为在平衡时 $\Delta F = 0$，証明

$$n_F \simeq N n_v \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{-3/2} e^{-\phi/kT} \quad 若 \quad n_F \ll N$$

此处 ϕ 为把一个原子从蒸气移到晶体中而形成一个 F 心所需要的能量．将结果与方程(15-7)比较．

15-4．在室溫每立方厘米 KCl 包含 5×10^{17} 个 F 心，计算其顺磁磁化率；将结果与逆磁磁化率比较．在液态空气及液态氦溫度重作此题．

15-5．根据图 15-20 所给的数据，估计一个电子为一个 F 心所俘获的截面；将结果与 15-8 节末所给的俘获截面比较。

15-6．假定一个 F 心的热电离能为 0.94 电子伏，若一种氯化钠晶体在室温每立方厘米含有 10^{17} 个 F 心，估计其电子电导率；关于迁移率数据参看 15-11 节。

15-7．讨论斯马库拉公式(15-6)的推导．参看例如 F. Seitz, *The Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940, p. 661.

第十六章　发　光

16-1. 概　述

当物质以某种形式吸收能量以后，一部分的吸收能量可能以可見光譜或近于可見光譜的电磁波輻射的形式重新放射出来．这种現象称作发光，不过人們有一种默契，这个名詞不包括服从基尔霍夫及維恩定律的黑体輻射．发光的固体通常称作磷光体．

发光过程至少包含两个步驟：使固体的电子系統激发；然后固体发射光子．这两个步驟可以有也可以沒有中間步驟把它們隔开．在下节里将对此作进一步的討論．可以利用光子轰击（光致发光），电子轰击（阴极发光），或者别的粒子轰击来完成激发的过程．也可由化学反应（化学发光），或者由外加电場产生发光（电致发光）．

当人們談到熒光时，指的是在激发期間所发出的光；在激发停止以后所发的光称作磷光或余輝．这些定义是不很确切的，因为严格說来，即使是在一个自由原子中，在某种激发过程以及与之相应的光子发射之間总是有着一段时間弛后的．事实上，当一个原子是通过发射偶极子輻射从激发态跳回到基态时，它在激发态的寿命为～10^{-8}秒．对于与四极矩輻射或級次更高的輻射相联系的禁止跃迁，其寿命可为10^{-4}秒或者更长一些．通常以衰減时間～10^{-8}秒作为熒光与磷光的分界綫[1]．有些作者把衰減时間与温度无关的发射光定义作熒光，把衰減时間与温度相依的发射光定义作磷光[2]．在許多情况下，后一定义与前一定义相等，但也有一些例外．

---

1) 参看，例如，G. F. J. Garlick, *Luminescent Materials*, Oxford, New York, 1949, p. 1.

2) 参看，例如，F. A. Kröger, *Some Aspects of the Luminescence of Solids*, Elsevier, New York, 1948, p. 36.

早期研究发光就已得到的最重要結論之一是，物質显示发光的能力常常是与存在着"激活剂"相联系的，这些激活剂可以是在主体物質中浓度較小的杂質原子，或者是物質中某种組分的少量非化学比过剩．人們称后一情况为自激发．某种杂質的存在也可能使其它中心的发光受到抑制，在这种情况中人們称这种杂質作"抑制剂"．因为少量杂質在决定固体发光性質中所起的作用如此重要，以致在为了对发光机制获得較好了解的研究中，就必須采用在严格控制条件下所制备的材料．最近二十年来在这方面有了很大的进展．

这里可以提到发光結晶体中的一些重要的类型．

(i) 在"純"态里发光的化合物．伦德耳认为，这些化合物应該在每个晶胞里包含电子壳层沒有填满的一个离子或离子羣，而这些离子与其周围环境有着很好的屏蔽作用[3]．例子大概有卤化錳，釤同釓的硫酸盐，鉬酸盐和鉑氰酸盐．

(ii) 用鉈或者别的重金属激活的碱金属卤化物．

(iii) 用 Cu, Ag, Au, Mn, 激活的，或者含有一种过剩組份（自激活）的 ZnS 和 CdS．

(iv) 硅酸盐磷光体，例如，用二价錳激活的正硅酸盐（硅酸鋅矿，Zn_2SiO_4），这是作示波器屏幕用的材料．

(v) 氧化物磷光体，例如，自激活的 ZnO 及用过渡金属激活的 Al_2O_3．

(vi) 有机晶体，例如用萘激活的蒽，通常用这些材料来作烟烁計数器．

16-2. 激发与发射

在討論具体发光材料的性质之前，首先至少在原則上討論一些可以引起发光的簡单模型，也許是有用处的．将在本节及下节

3) J. T. Randall, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 2 (1939); *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A170**, 272 (1939).

中进行这种討論；在解释給定情况的发光机制时，可以把这些結果当作一种指南．让我們暂时假定发光是与存在着激活原子相关联的．在結晶体中滲入激活原子，一般会在通常不允许能级存在的能量间隔中产生局部化的能級．可以将这种局部化的能級分作两类：(i) 属于这些激活原子本身的能級，以及 (ii) 在激活原子的微扰作用之下的属于主体原子的能級．第 (ii) 类能級可以是与紧靠着杂質原子附近的主体原子相联系的能級，但它們也可以是与由于滲入杂質而引起的晶格缺陷(例如，空格点)相联系的能級．例如，在一种 ZnS 晶格中当本来由 Zn^{2+} 离子占据的位置被 Mn^{4+} 离子所占据时，于是便会产生与 Mn^{4+} 离子相联系的局部化能級，与 Mn^{4+} 离子附近的 S^{2-} 和 Zn^{2+} 离子相联系的能級，以及与一个正离子空格点附近的(因为要抵消由于存在着 Mn^{4+} 离子而引起的过剩正电荷所产生的)离子相联系的能級．

根据如图 16-1 的能带图，令 G 与 A 为与上述(i)和(ii)类两者之一相当的两个能級．在基态时，G 能級由一个电子所占据而 A 则是空着的；在激发态时情形則相反．由 G 激发到 A 至少可以由下述三种方式来完成．

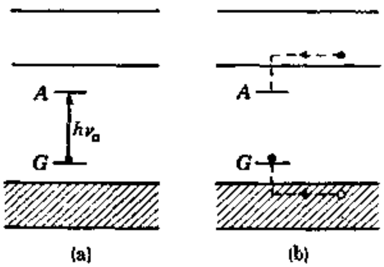


图 16-1．发光中心的基态 G 和激发态 A．(a) 通过直接吸收一个光子 $h\nu_a$ 而激发；(b) 通过 G 補获一个空穴，A 捕获一个电子而激发．

(a) 一种具有适当频率的入射光子可能直接被 G 能級上的一个电子所吸收，于是电子到达了 A 能级(参看图 16-1a)．由于晶格振动的結果，这种吸收則相当于一种以某个频率 ν_a 为中心的吸收带．

(b) 激发过程也可以牵涉到一个激子的扩散(参看 15-3 节)．例如，若在晶体中的某部分产生了一个激子；因为激子可以在晶体中扩散，它可能达到一个如 AG 的中心，于是可能把能量給予这个

中心而使电子激发．这种考虑是很重要的，因为这提供了一种机制，把能量从激发源通过主晶体而转移给杂质原子．换句話說，这种激子机制使激活剂所接受的能量，可能比根据它們在晶格中的相对浓度所应有的能量要大一些．

（c）激发过程也可以牵涉到自由电子及空穴的运动．例如，若用如光子或电子轰击，在晶体中某处产生电子-空穴对．若中心 AG 是在基态，則能级 G 可以从价带捕获一个空穴而 A 从导带坑陷一个电子．这样，这个中心便被激发了，如图 16-1b 所示．显然，与（a）和（b）两种过程不同，在这种激发过程中应該同时有电传导．

弗兰克-康登原理　从图 16-1 的簡单能級图中人們也許会得到这样的印象，当电子从激发态 A 回到基态 G 时，应該伴随有一个頻率与吸收頻率相等的光子发射出来．情形并不是这样，因为如 15-1 节所討論的一样，必須考慮到弗兰克-康登原理．在图 16-2 中画出了能級 A 和 G 与位形坐标 q 的函数关系；每一 q 值相当于

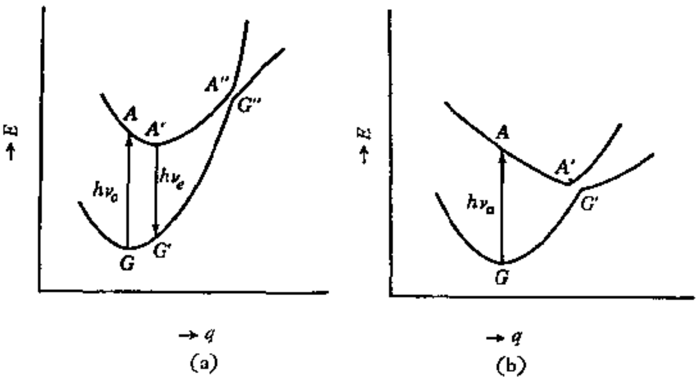


图 16-2．基态 G 及一个激发态 A 的能量与位形坐标 q 的函数关系．情况（a）产生发光；（b）相当于通过热的形式而損耗能量．

在发光中心附近的原子核的一个特殊位形．在从 G 到 A 的光激发期間，原子核基本上靜止不动，于是吸收了能量 $h\nu_a$．在吸收作用

以后，原子核不再处于激发态固有的平衡位置，系統将逐漸移向 A 曲綫的最小点而放出声子．这种过程是可能的，因为激发态的寿命为 $\sim 10^{-8}$ 秒，与之相較晶格振动周期的数量級为 10^{-13} 秒．发射作用本身如吸收作用一样产生在图 16-2a 中的垂直方向，所以 $\nu_e < \nu_a$．因此，发光中心对于本身的发射带而言，一般是透明的，或者差不多是透明的．

无輻射跃迁 晶体中一个激发中心回复到基态可以发射一个光子或者不发射光子．在图 16-2a 中画出了与前一种情况相当的一个模型．对于不发光的物質，賽茨提出另一个模型，在此模型中一个激发中心是通过无輻射跃迁而回复到基态[4]．这样，在图 16-2b 中，系統在吸收作用之后从 A 迁移到 A'，然后跨过窄狹的間隔达到与基态相联系的 G' 点（也許发射一个低頻率的光子）．被吸收的光子主要以这样的方式将它的能量 GA 轉換成热能，即轉换成振动能．

发光与温度的关系 参考图 16-2a，我們注意到，激发中心也可以通过无輻射跃迁，即通过路綫 $A'A''G''G$ 而回复到基态．为了解释在高温时所观察到的磷光体发光效率降低的现象，莫特与格尔內提出了这样的一个模型[5]．若 P_e 表示每秒間一个激活中心通过发射光子而回复到基态的几率，P_h 表示能量通过热的形式而耗散的几率，发光效率 η 可以定义作

$$\eta = P_e/(P_e + P_h) = [1 + (P_h/P_e)]^{-1} \qquad (16\text{-}1)$$

因为似乎可以相当合理地假定 P_e 几乎与温度无关，那末温度效应必定主要是由 P_h 所引起的．在如图 16-2a 的模型里，几率 P_h 将决定于在相当于振动能級 A'' 或者更高一些的能级找到激发态的几率；于是可以写出 $P_h = \nu\exp(-\epsilon/kT)$，此处 ϵ 为 A'' 与 A' 的能量差，而 ν 为一頻率．所以对这样一个模型而言，P_h 随温度增加

4) F. Seitz, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 74 (1939).

5) N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 2d ed., Oxford, New York, 1948, p. 221.

而增加，效率則随温度增加而減小．可以在克洛格的书里（F. A. Kröger, *op. cit.*）找到关于发光与温度关系的詳細叙述．

16-3. 衰減机制

研究发光材料的目的之一，是确定发光中心及其能級．从衰減特性可以获得关于这个目的許多知識，所以考虑一些簡单的衰減机制，以备将来参考是有用处的．

（i）与温度无关的指数型衰減 可以很容易地建立一个发光中心的模型，使得在激发停止以后，其发光強度显示一种与温度无关的指数型衰減．令激发源被移开的一瞬間为 $t=0$．若在任意瞬間 t 时，在如图 16-1 中 A 点的激发态里的电子数是 $n(t)$．假定一个电子从 A 回复到基态 G 的几率为每秒 $1/\tau$，并假定与这种跃迁相联系有光子发射．若中心与其周围环境有很好的屏蔽作用，于是激发态的平均寿命与温度无关，并与其它激发中心无关．所以发光強度 $I(t)$，即是单位时間內所发射的光子数，由下式給定：

$$I(t) = -(dn/dt) = n/\tau \tag{16-2}$$

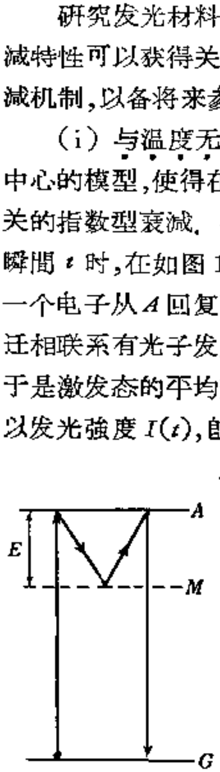


图 16-3．一个中心具有亚稳态能級 M 的示意图．

由此便得 $n(t) = n_0\exp(-t/\tau)$以及

$$I(t) = (n_0/\tau)e^{-t/\tau} = I_0e^{-t/\tau} \tag{16-3}$$

此处 I_0 为 $t=0$ 时的強度．若从 A 到 G 的跃迁是与偶极子輻射相联系的，則 $\tau\sim10^{-8}$ 秒．

在有些情况如磷酸铀酰氨及硝酸铀酰的情况中，τ 可以是毫秒的数量级；这里所牵涉到的大概是四极矩或更高级次的辐射[6]．

（ii）与温度有关的指数型衰減 在某些磷光物质例如用鉈激活的碱金属卤化物中，我們已观察到（16-3）型的指数衰減，不过 τ 的数量級为几分鍾；而且，τ 按指数方式随温度增加而減小．如图 16-3 所示意說明的

6) J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 184**, 379 (1945).

一样，一个显示这些性质的发光中心模型包含了一个"亚稳态"，在下节中将进一步解释这种态的物理性質．假若激发作用牽涉到一个电子从G跃迁到A，并假定这个电子或者放出一个光子从A回到G，或者进入亚稳态M．我們假定从M到G的直接跃迁是禁止跃迁．当在$t=0$瞬間将激发源被移开时，一定数目的电子n_0将停留在亚稳态能級M上．已假定这些电子只能經由能級A而回到基态．若M与A之間的能量差为E，則单位时間内一个在M上的电子被激发到A的几率将由形式如下的表达式給定

$$1/\tau=(1/\tau_0)e^{-E/kT} \tag{16-4}$$

此处$1/\tau_0$表示一种頻率．让我們假定，电子一經达到了如A的能級，它通过发射一个光子而返回基态G的几率要比回到M上的几率大得多．在这种情况下，任何瞬間的发光強度只是决定于从M到A发生跃迁的速率．于是(16-2)与(16-3)仍旧适用，不过因为τ是按(16-4)而与T有关，故得

$$I(t)=(n_0/\tau_0)e^{-E/kT}\exp\{-(t/\tau_0)e^{-E/kT}\} \tag{16-5}$$

若溫度較低，发光強度也将較弱；在高溫时，M能級上的电子可能以高速率而"沸騰掉"．

(iii) 冪数定律衰減　下面定义一个能导出冪数定律衰減的最簡单的模型：假定把一个給定型态的发光中心激发时，电子将被释放而进入到导带．我們进一步假定在发射一个光子时要求有一个自由电子与一个空着的中心复合．若有n个自由电子及n个空着的中心，則強度将由形式如下的表达式給定

$$I(t)=-(dn/dt)=\alpha n^2 \tag{16-6}$$

与由(16-1)型方程所描写的单分子过程不同，这种过程称作双分子过程．从(16-6)得到

$$n(t)=n_0/(n_0\alpha t+1)\text{以及 } I(t)=\alpha n_0^2/(n_0\alpha t+1)^2 \tag{16-7}$$

当t値較大时，发光強度則随t^{-2}而衰減．在文献中，这个机制有几种不同形式，它們涉及到重新俘获已释放的电子．显然对从价带里释放出的空穴，这些方程也是适用的．将第(ii)类型的过程迭

加，可以获得其它的幂数定律衰減．例如，若 (ii) 中亚稳态能級 M 具有一种能量分布，使得在激发源移开之后，在 M 能級上而激活能是在 dE 范围以内的占据数为 $n_0(E)dE$．于是代替 (16-5) 式得到发光強度为

$$I(t) = \int_0^\infty [n_0(E)/\tau_0] e^{-E/kT} \exp[-(t/\tau_0)e^{-E/kT}]\, dE \qquad (16\text{-}8)$$

現在若假定 τ_0 基本上与 E 无关，并假定 $n_0(E)$ 为一个指数分布 $C\exp(-\beta E)$，习题 16-11 里証明了，当 t 值大时，

$$I(t) = \text{常数}/e^{(\beta kT+1)} \qquad (16\text{-}9)$$

所以幂数定律衰減并不排斥出現个别指数型衰減的分量．

热致发光和余輝曲綫　让我們重新考虑牵涉到如在上面 (ii) 中討論过的亚稳态 M 的发光中心．为簡单計，我們将假定，在图 16-3 中的能級 A 以下只有一个具有激活能 E 的单能級 M．假若中心在一个低温度 T_0 时被激发，使得在 T_0 时的衰減率很小．現在以均匀速率 $dT/dt = \theta$ 加热晶体．定性說来，我們預期发光強度作为时間的函数将具有下述特性．只要温度足够低，使得 $kT \ll E$ 时，发光強度也将保持在低的水平；当 $kT \simeq E$ 时，則強度将变高，最后由于 M 能級上的占据数愈来愈少，強度又将降低．所以我們預期 $I(t)$ 在 $kT \simeq E$ 附近将呈鐘形．若 M 能級包含若干分立的不同 E 值的能級，我們大概将得到一条由这些曲綫迭加而成的曲綫．在激发后由于加热产生的光发射称作热致发光．由于以均匀速率加热所得的 I 对 t 的曲綫通常称作余輝曲綫；因为它們能提供有关亚稳态能級的能量以及在 $t=0$ 时这些能級被占据的情形，在发光研究中常常采用这种余輝曲綫．

在图 16-3 能級图中的 A 点以下 E 处，具有单一亚稳态能級 M 的中心，其余輝曲綫将决定于下列方程：

$$I = -(dn/dt) = (n/\tau_0)e^{-E/kT}$$

因为 $dt = dT/\theta$，故得

$$\log\left(\frac{n}{n_0}\right) = -\frac{1}{\theta\tau_0}\int_{T_0}^{T} e^{-E/kT}dT \qquad (16\text{-}10)$$

因为我們选择温度 T_0 使 $kT_0 \ll E$，故可以用零来代替积分的下限. 于是得

$$I = (n_0/\tau_0)e^{-E/kT}\exp\left[-(1/\theta\tau_0)\int_0^T e^{-E/kT}dT\right] \qquad (16\text{-}11)$$

在此处的整个推导中，我們假設了 E 和 τ_0 与 T 无关. 关于詳細的情形請参考伦德耳和威耳金斯[6]及加利克和吉布孙[7]的原文. 可以証明，出现最大发射时的温度近似地与能量 E 成比例. 同时，在曲綫下的面积是 $t=0$ 时，占据在亚稳态能級上的电子数的一种量度. 图 16-5 是一条实驗余輝曲綫的例子.

16-4. 用鉈激活的碱金屬卤化物

若以X射綫照射"純"碱金属卤化物，就能在黑暗中观察到一种微弱的发光. 用灵敏仪器可以追踪磷光在几小时內的衰減，許多工作者作过这样的研究[8]. 考慮到少量未知杂质可能起的作用，对于这类实驗的解释是有些困难的. 另一方面，用鉈激活的碱金属卤化物常常显示出較高的发光效率；对这些物質的研究，提供了关于它們的发光性質的相当詳細的知識. 虽然不可能在此对这个課題作詳細的討論，但是可以談一談它們的特別是关于 KCl:Tl（我們将采用这种符号来标明主晶体及其激活原子）的某些重要的特性.

吸收光譜 在第十五章中曾討論过沒有附加杂質的碱金属卤化物的吸收光譜. 若在碱金属卤化物的熔体中加入少量卤化鉈，利用通常的生长技术就能得到混合晶体. 因为 Tl^+ 离子相当大(其

7) G. F. J. Garlick and A. F. Gibson, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A60**, 574 (1948).

8) M. L. Katz, *Phys. Z. Sowjetunion*, **12**, 273 (1937); H. N. Bose, *Indian J. Phys.* **29**, 29 (1947); C. A. Boyd, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1221 (1949); A. H. Morrish and A. J. Dekker, *Phys. Rev.*, **80**, 1030 (1950); G. W. Williams, S. R. Usiskin, and A. J. Dekker, *Phys. Rev.*, **92**, 1398 (1953).

半径为 ~1.5 埃,可以与如 K^+ 的半径 1.3 埃比拟), 我們可以相当合理地預期, Tl^+ 离子将占据通常由碱金属离子所占据的位置,而不是在填隙位置上. 利用X射綫衍射方法, 测量这些混合晶体的晶格常数, 似乎指出, 情形的确是这样[9]. 如图 16-4 中 KCl:Tl 的情况所說明的一样,滲入 Tl^+ 离子将产生新的吸收带, 此处 Tl^+ 离子的原子浓度为 $2 \times 10^{-3}\%$. 其它由鉈激活的碱金属卤化物給出了类似的吸收譜,即如图 16-4 所示, 它們均显示出由 A 和 C 所表示的两个強峯以及由 B 表示的一个弱峯. 在图 16-4 中极左的上升部分, 标志 KCl 的第一个特征吸收带的开始. 在所有碱金属卤化物的主晶体中,高峯的位置差不多是一样的,最大的移动为 1 电子伏[10]. 对于 KCl:Tl, 在室温所测的吸收带出现在下列的能量及波长处

	A	B	C
E(电子伏)	4.9	5.9	6.3
λ(埃)	2470	2060	1960
跃迁	${}^1S_0 \to {}^3P_1$	—	${}^1S_0 \to {}^1P_1$

同时也标明了与 A 和 C 相联系的跃迁. 值得注意的是: 在含有

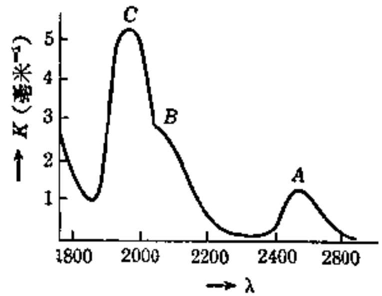


图 16-4. KCl 含有 2×10^{-3} 原子百分数的 Tl^+ 时的光吸收譜. [取自 P. D. Johnson and F. E. Williams, 参考 14]

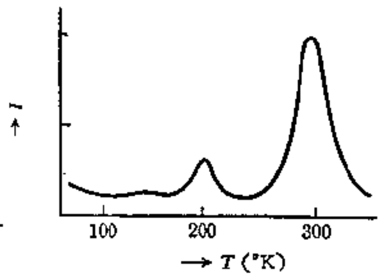


图 16-5. KCl 含有 0.05 原子百分数的 Tl^+ 时的热致发光曲线. [取自 Johnson and Williams, 参考 14]

9) O. Stasiw and E. Saur, *Verhandl, deut, Physik. Ges.*, **19**, 4 (1938).

10) 关于数据总结,参看,例如, G. F. J. Garlick, *op. cit.*, p. 50.

Tl^+ 离子的溶液中以及鉈的卤化物中也观察到了类似的吸收带．这說明，跃迁是在 Tl^+ 离子上发生的，并且就这方面而論，离子与其周围环境之間有着相当好的屏蔽．賽茨首先企图根据在 Tl^+ 离子里发生的电子跃迁来解释这些物質的发光性質[11]．近来，威廉姆斯等人对了解这种过程的許多細节作了很多貢献[12]．根据对自由 Tl^+ 离子在基态 $^1S_0$ 以及在激发态 $^3P_1$ 的径向电荷密度所作的計算，威廉姆斯发現在两种情况中外电子壳层是相当強地局部化的；这說明，即使是在激发态里，离子图画仍然可以是一种很好的近似[13]．根据約翰孙和威廉姆斯所作的計算，在 KCl 里 Tl^+ 离子的基态 $^1S_0$ 差不多位于滿带的頂端[14]．因为在 KCl 里，导带底差不多在价带頂以上的 9.4 电子伏处，而激发态 $^3P_1$ 和 $^1P_1$ 又是在导带下几个电子伏处，也就是說，激发电子被激活原子強有力地束縛着．

发射光譜 KCl:Tl 的两个主要发射带是在 3050 埃及 4750 埃附近．前者被确定为跃迁 $^3P_1\to{}^1S_0$; 4750 发射带則是由于 $^1P_1\to{}^1S_0$ 所引起的．在图 16-5 中給出了約翰孙和威廉姆斯所得余輝曲綫的一个例子[14]．根据这两个峯値他們断定有两个亚稳态能級，其激活能分别为 0.35 电子伏及 0.72 电子伏；大概分别属于 $^3P_0$ 及 $^3P_2$ 态．根据这些以及其它仔細的研究，約翰孙和威廉姆斯所建議的能級曲綫与六个近邻 Cl^- 离子的径向位移的函数关系示如图 16-6．用虛綫来表示亚稳态，作虛綫的方法是使它們与实驗吻合．

发光效率与浓度的关系 若把物質每吸收一个入射光子时所放射出来的光子数定义为发光效率 η，則可根据实驗对許多发光物質，得出一条 η 与激活剂原子浓度 C 的函数关系曲綫，在某个激活剂原子浓度处曲綫将显示一个极大値（图 16-7）．在特殊情况中，例如在用鉈激活的碱金属卤化物里，若通过直接吸收光子使发

11) F. Seitz, *J. Chem. Phys.*, **6**, 150 (1938).

12) 有关这个工作的简短綜论及参考文献参看 F. E. Williams, "Solid State Luminescence", *Advances in Electronics*, **5**, 137 (1953).

13) F. E. Williams, *J. Chem. Phys.*, **19**, 457 (1951).

14) P. D. Johnson and F. E. Williams, *J. Chem. Phys.*, **21**, 125 (1953).

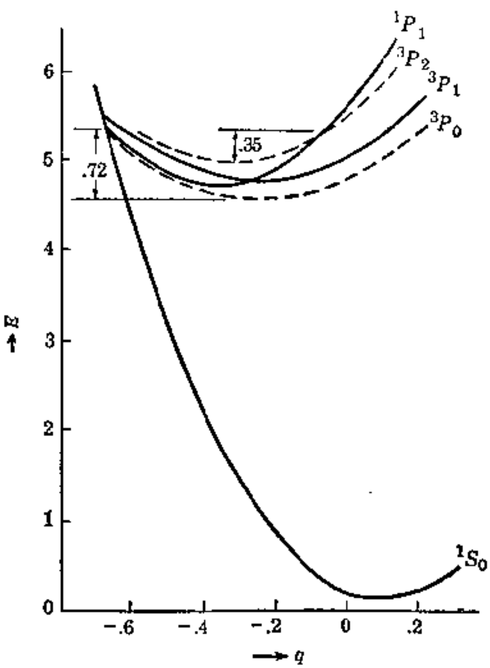


图 16-6. KCl:Tl的基态($^1S_0$),发射态($^1P_1$和$^3P_1$)以及亚稳态($^3P_2$和$^3P_0$)的能量与位形坐标的函数关系. 位形坐标 q 是 Cl^- 离子相对于理想 KCl 晶格而言的径向位移. [取自 Johnson and Williams 参考 14]

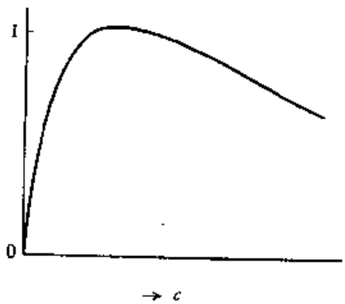


图 16-7. 发光效率与激活原子浓度的函数关系的示意图.

光中心激发，則可根据一个簡单的模型来解释效率对浓度的曲綫[15]. 若围繞一个中心激活原子以R为半径作一球，假設只是当球体内沒有其它激活原子时，吸收了一个光子的激活原子才能发射一个入射光子而回到基态. 换句話說，我們假定，激活原子之間的相互作用

15) 关于由电子或 X 光射线激发的更为复杂的情况，参看，例如，P. D. Johnson and F. E. Williams, *J. Chem. Phys.* **18**, 1477 (1950).

具有这样的性質：若两者之間的距离$\leqslant R$时，它們就会彼此猝灭*. 所以，若在以R为半径围繞一个給定的Tl^+离子的球体內，有Z个金属离子的位置；又若这Z个位置中的任意一个被另外一个Tl^+离子占据，则我們假定他們两者都不再是发光中心．由于这种猝灭效应，于是η将比例于$c(1-c)^Z$，此处c表示某一給定金属离子位置被一个Tl^+离子占据的几率．更进一步，η又将比例于当一个光子被物質的整体所吸收，即实际上被Tl^+离子所吸收时的几率，这个几率由下面的表达式給定：

$$\alpha c/[\alpha c+\beta(1-c)]=c/[c+(\beta/\alpha)(1-c)]$$

此处β/α为一个晶格原子和一个Tl^+离子对某給定波长的光子的俘获截面之比．显然，β/α之比将为激发輻射波长的函数；它也将与温度有关．于是，

$$\eta=\frac{c(1-c)^Z}{c+(\beta/\alpha)(1-c)} \tag{16-12}$$

若激活剂的浓度較小，η将随c成比例地增加；若浓度較高，互相猝灭效应将起主导作用，于是η将减小．約翰孙及威廉姆斯証明，若在室温时采用$Z\simeq70$的值，則KCl:Tl能很好地滿足方程(16-12)[16]．在Tl^+离子的克分子分数近似为0.002处得到最高的效率．

16-5. 硫化物磷光体

由于硫化鋅和硫化镉磷光体在实际工作里的重要性，它們很受到重視．虽然过去对这些物质的发光中心曾經提出过一些模型，但只是在最近几年特别是通过克約格和克拉森斯以及他們的同事所作的研究[17]才发展出一种統一的模型．下面将看到，在解

16) P. D. Johnson and F. E. Williams, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1477 (1950).

17) 关于最近的綜论及参考文献，参看 H. A. Klasens, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 72 (1953) 及 F. A. Kröger, *Proc. IRE*, December 1955 (固体物理专集), p. 1941; *Brit. J. Appl. Phys.* 副刊 4, 1954, p. 58.

* 即它们的作用彼此抵消．——译者注

释这些物質的发光現象时它們的物理化学性質起着重要的作用.

硫化物磷光体具有一些性質，使之与其它的发光物質不同.在大多数的发光物質中，如发射光譜及衰減等特性主要是由激活剂原子决定的. 在用鉈激活的碱金属卤化物中我們看到过一个这样的例子. 然而,在硫化物磷光体中,这些性質似乎是与晶格本身相联系而不是与激活剂相联系的. 例如,在用 Ag, Au,或 Cu 激活了的硫化鋅中,把鋅原子逐漸用鎘来代替,則发射光譜的位置会近似地如其价带与导带之間的禁区一样逐漸向长波移动.更进一步,用 Ag, Cu, 或 Au 激活的 ZnS, 其发射峯的位置只是在 4000 埃和 5000 埃之間变动. 而且, 在 ZnS 中, 与光学跃迁相联系的禁区寬度为 2.9 电子伏,可以断定,发射波长非常靠近于长波吸收边. 人們称这种情况为"边沿发射". 在 ZnO 和 CdS 中也观察到了这种边沿发射; Al_2O_3 和某些硅酸盐中的紫外发射大概也是属于这一类型[18]. 激发态(从激发态回复到基态时将产生发射)大概靠近着导带底. 測量发光效率与激活剂浓度的函数关系肯定了这种看法; 若令 $Z \approx 4000$,看来似乎可以用(16-12)型的公式来描写发光效率,这說明激发态占据着較大的空間范围[19].

电荷补偿原理; 共激活剂 通常是用 H_2S 或 $(NH_4)_2S$ 通过一种鋅盐的溶液沉淀获得硫化鋅. 然后将各組分的混合体在足够高的温度下燒結，于是产生激活剂的扩散及物質的再結晶而得到实际的磷光体. 为了得到一种适当的再結晶速率，在通常情况下将要求温度为 1200℃ 左右. 不过，若加入些助熔剂，也許 800℃ 就够了，为了实际的理由通常是这样操作的. 例如，用单价金属如 Cu, Ag, Au 来激活 ZnS 时,发現可用盐如 NaCl 或 $CaCl_2$ 等作为适当的助熔剂. 似乎只是在最近些年才充分認識到助熔剂物質在制备硫化物磷光体时所起的重要作用. 事实上，克約格及其合作者証明,在硫化鋅中滲入激活剂如 Ag, Cu, Au, Li, Na, 是由所謂的

18) 参看,例如, F. A. Kröger, *op. cit.*, p. 49.

19) F. E. Williams, *Advances in Electronics*, **5**, 153 (1953).

电荷补偿原理来控制的，现在我們将解释这个原理[20]。

首先，让我們考虑若将硫化鋅与另一种二价金属的硫化物如 MnS 一同燒結会出現什么情况。因为这两种金属原子的价相同，又因为它們的半径相差不大（Mn^{2+} 比 Zn^{2+} 約大百分之十），我們預期将形成一种替代型的混合晶体，其中 Mn^{2+}离子代替了 Zn^{2+} 离子。但現在，若考虑一种 ZnS 和 Ag_2S 的固溶体，其中 Ag^+ 占有通常由 Zn^{2+} 离子所占据的位置。为了要使电荷守恆，在晶体中每渗入两个銀离子它就必須含有一个硫的空格点。因为产生一个空格点需要很大的能量，所以在晶体中渗入銀的份量会受到很大的限制。类此，一种 ZnS 和 $ZnCl_2$ 的混合晶体，其中 Cl^- 占据了通常由 S^{2-} 离子所占有的晶格位置，它就必須含有正离子空格点。但是，在 ZnS: Ag 的情况中，因为与每一个 Ag^+ 离子对应就渗入了一个单价的負离子，那末就可以避免形成空格点。例如，在下列反应中就不要求形成空格点：

$$ZnS + \delta\, AgCl \rightarrow Zn^{2+}Ag_{\delta}^{+}S^{2-}Cl_{\delta}^{-}$$

我們称此为电荷补償。与每一个 Ag^+ 离子相联系而缺少的正电荷，便由与每一个 Cl^- 离子相联系缺少的負电荷所补償了。在用单价金属激活而得到很好的 ZnS 磷光体时，因为沒有空格点形成，这說明为什么 NaCl 作为助熔剂会如此有效。大概氯离子使单价金属激活离子的溶解度增加了，因而产生一种較好的磷光体。利用溴化物作助熔剂也得到了类似的結果。这样的 Cl^- 和 Br^- 离子称作共激活剂。根据电荷补償原理可以断定，三价金属离子如 Al^{3+} 和 Ga^{3+} 也应該适宜于作为单价金属激活剂的共激活剂。情形的确是这样；所缺少的正电荷便由多余的正电荷所补償[20]。

用杂质激活的硫化物磷光体的发光中心的性質 如上所述，发光光譜只是微弱地与激活离子的性質有关。这說明，激活离子本身大概不是发光中心，但它們使紧靠近周围的使主晶体受到一

20) F. A. Kröger and J. Dikhoff, *Physica*, **16**, 297 (1950); F. A. Kröger and J. E. Hellingman, *J. Electrochem. Soc.*, **93**, 156 (1948); **95**, 68 (1949).

种干扰而产生了发光中心的能級．更进一步，在很多情况中，光譜似乎与共激活剂离子无关；这說明激活剂离子与共激活剂离子相距較远．因为激活剂离子与共激活剂离子互相吸引（前者具有負有效电荷，后者具有正有效电荷），这样一对离子在燒結温度时大概会分解，而在冷却时这种情况在相当大的程度上会被冻結而保留下来．不过，在有些情况中，激活剂离子与共激活剂离子之間只有部分的联系．无論如何，上述事实引起人們的猜测，激活剂离子的电荷要比它的化学类型来得更重要些．于是我們得到一个模型，这个模型与在碱金属卤化物中討論晶格缺陷对电子能級的影响时(参看 15-5 节)所用的模型密切相关．例如，考虑在一种单价金属离子如 Ag^+ 附近的硫离子．因为在 S^{2-} 离子中对电子的束縛并不及把 Ag^+ 换作 Zn^{2+} 离子时那样強，于是在略微高于价带的地方出現局部化的能級（参看图 16-8 中的 C 能級）．这种模型由下述的观察得到証实：在激发之后，在 ZnS 基本吸收的长波边出現了新的吸收带[21]．这种吸收似乎将引起光电导，說明任意一个激发态或者是非常接近于导带或者刚好在导带里．在图 16-8 中箭头(1)表示通过直接吸收使 C 激发；箭头(2)則相当于发射．箭头（3）表示也可以从价带中俘获一个空穴而使中心激发．

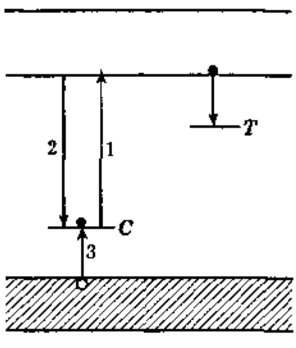


图 16-8．硫化锌磷光体中电子能级的示意图；参看正文．

根据磷光体的双曲綫衰減以及硫化物磷光体的热致发光我們必須得出結論，激发的电子可以在晶体中被坑陷．因为共激活剂离子如 Al^{3+} 或 Cl^- 具有正有效电荷，它們至少将提供一种类型的

21) F. A. Kröger and J. E. Hellingman, *J. Electrochem. Soc.*, **93**, 156 (1948); **95**, 68 (1949); J. H. Gisolf, W. de Groot, and F. A. Kröger, *Physica*, **8**, 805 (1941).

电子陷阱;在图 16-8 中以能級 T 来表示这种陷阱.

空格点的出現,即使浓度相当小,也会在通常是能量的禁区范围內引起局部化的能級. 滲入原子如鋁或氯可以促进在 ZnS 中产生正离子空格点. 例如,标志 ZnS 的自激活的藍色发射带大概是由于 Zn^{2+} 的空格点所引起的;特别是在加了 $ZnCl_2$ 或 Al_2S_3 而制备的 ZnS 磷光体中观察到了这种带. 很久以来都以为这种发射是与填隙型的鋅原子相联系的. 关于这个課題的現状的討論,讀者可以参考文献[22].

16-6. 場致发光

把电能直接轉換成光,从实际应用观点着眼,我們是感兴趣的,并且已有了多种应用. 最近几年来对这个課題的兴趣已大大超过了純学术性的范围. 虽然对場致发光細节的理論解释仍处于变动状态,但是也有了一些似乎为一般所接受的基本概念. 場致发光这个术語包括在电場作用下一种发光物质可能产生的許多現象,下面将討論其中的几种.

格登-頗耳效应 格登和頗耳在 1920 年发現,若在硫化鋅磷光体的余輝(磷光)期間加一电場,就会发射瞬时閃光[23]. 当加上直流电場时,会观察到閃光;关掉电場时也一样. 这說明在加了电場以后,由于极化作用便产生一內电場,它很快地把外加电場抵消掉. 若将外电場去掉时,极化电場本身便产生一种閃光,不过很快便衰減到零. 若在用光子激发期間加上电場,也可以观察到这种瞬时閃光. 在光激发期間或激发以后,因加上电場而产生的发光称作电-光致发光.

格登-頗耳效应显然是由于使电子陷阱騰空所引起的. 当电

22) 参看,例如, R. H. Bube, *Phys. Rev.*, **80**, 655 (1950); *J. Chem. Phys.*, **20**, 708 (1952); R. H. Bube and S. Larach, *J. Chem. Phys.*, **21**, 5 (1953); F. A. Kröger and H. J. Vink, *J. Chem. Phys.*, **22**, 250 (1954); F.A. Kröger, *Brit. J. Appl. Phys.*, Supplement **4**, 58 (1954).

23) B. Gudden and R. W. Pohl, *Z. Physik*, **2**, 192 (1920).

子利用燧道效应从陷阱穿到导带时，或者当在导带里被电場加速的自由电子使填滿的陷阱电离时，便可能产生这种现象．总之，这种效应有些类似于热致发光效应，电場作用代替了热振动的作用．关于现状的較詳細情形，讀者可以参考文献[24]．

德斯特里奥效应 德斯特里奥首先发現了一种单独由电場作用在絕緣体中浮悬着的发光粒子上所引起的磷光体的发光[25]．因为这种效应不牽涉到事先的光激发，也不牵涉到从一个外电源将电荷載流子注入的問題，我們称这种情况为本征場致发光．通常把場致发光元件做成一种平行板型的电容器，这种电容器至少有一个电极是透光的．为了使功率传給由藏在絕緣体中的发光粉末所构成的介电盾，就必須应用交流电压或脉冲电压．对于正弦电压，平均亮度 B 将随电压振幅增加而急剧增加．人們已引入許多經驗公式来描写所观察到的亮度对电压的曲綫，例如，

$$B = aV^n \exp(-b/V) \tag{16-13}$$

此处 a, b 及 n 为常数．罗伯兹将粉末状的用铜激活了的硫硒化鋅磷光体埋藏在各种电介質中，測得的曲綫示如图 16-9[26]．若假定磷光体粒子为球体，我們可以証明在磷光体中的局部电場 E_2 由下列表达式給定

$$E_2 = \frac{3\epsilon_1 E}{2\epsilon_1 + \epsilon_2 - f_1(\epsilon_2 - \epsilon_1)} \tag{16-14}$$

此处 E 为所加电場，ϵ_1 为磷光体的介电常数，ϵ_2 为主体物質的介电常数，f_1 为磷光粒子所占有的体积分数．利用介电常数大不相同的各种主体物質，罗伯兹証明观察到的亮度只是局部电場 E_2 的函数．亮度只略微随溫度而改变，說明在这个机制里热振动并不重要．当电場达到每厘米約 3000 伏时，就可以看得見場致发光了；

24) 关于电致发光的綜论及许多参考文献，参看 G. Destriau and H. F. Ivey, *Proc. IRE*, December 1955 (固体物理专刊), p. 1911. 在同一期中也包括了关于应用的讨论.

25) G. Destriau, *J. Chem. Phys.*, **33**, 620 (1936); **34**, 117 (1937).

26) S. Roberts, *J. Opt. Soc. Amer.*, **42**, 850 (1952).

若要求亮度強，电場差不多要加強十倍. 对本征場致发光的可能解释大概是：由电場将陷阱騰空，然后在导带中将电子加速，并且由这些电子将中心激发.

派珀和威廉姆斯研究了夹在两个电极中的 ZnS:Cu 单晶的場致发光[27]. 根据这个系統的非欧姆行为他們断定，在晶体-金属的交界面处有一肖特基阻挡层. 当加上一个外場时，在阻挡层內的局部电場很可能达到每厘米 10^6—10^7 伏的数量級. 虽然这种电場比絕緣体的击穿电場（～10^5 伏厘米$^{-1}$）要大得相当多，但因为肖特基层很薄（～10^{-5} 厘米），故幷不发生击穿現象. 当在肖特基层內的电子被电場加速时，它們可以与发光中心碰撞而产生发光.

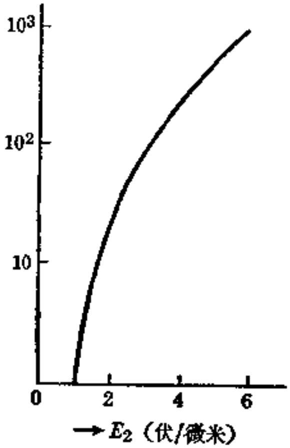


图 16-9. 在硫硒化鋅中，以微朗伯为单位的亮度与局部电場的函数关系. 曲线与粉末状磷光体在聚苯乙烯（$\varepsilon = 2.56$），有机玻璃(Lucite)（$\varepsilon = 3.59$）及聚氯乙烯（$\varepsilon = 7.05$）中的数据吻合. [取自 Roberts, 参考 26]

載流子注入发光 若对鍺或硅的 p–n 結沿正向加偏压，則电子从 n 区穿入 p 区，而空穴則从 p 区到 n 区. 这样注入的少数載流子将与符号相反的載流子复合，我們可以預期将有光子发射. 海因斯和布里格斯曾經的确观察到这种現象[28]. 发射輻射所具有的波长，与从带到带跃迁相联系的光吸收极为吻合. 对于 Ge 和 Si，輻射在紅外区（分别为 $\lambda = 1.77$ 微米及 1.12 微米）. 发射局限在結区以內.

参 考 文 献

G. F. J. Garlick, *Luminescent Materials*, Oxford, New York, 1949.

F. A. Kröger, *Some Aspects of the Luminescence of Solids*, Elsevier, New York,

27) W. W. Piper and F. E. Williams, *Phys. Rev.*, **87**, 151 (1952).

28) J. R. Haynes and H. B. Briggs, *Phys. Rev.*, **86**, 647 (1952).

1948.

H. W. Leverenz, *Luminescence of Solids*, Wiley, New York, 1950.

P. Pringsheim and M. Vogel, *Lummescence of Liquids and Solids*, Interscience, New York, 1943.

F. E. Williams, "Solid State Luminescence," *Advances in Electronics*. Academic Press, New York, 1953, Vol. 5, p. 137.

Solid Luminescent Materials, Symposium held at Cornell University (1946). Wiley, New York, 1948.

习 题

16-1. 若一个X射线管在60千伏及 10 毫安处工作. 假定有百分之二的电能转换成了X射线. 一种好的磷光体在X射线的作用下发光效率约为百分之十. 考虑在X射线源和磷光体之间有着一种合理的几何条件使它们耦合;若激活能约为五电子伏时,估计磷光体所发射的光子数.

16-2. 利用一束最强的光源,我们可以获得一束具有能量 $\gtrsim 3$ 电子伏的光子,即约相当于每平方厘米每秒有 10^{19}个光子照射在一种磷光体上. 若磷光体每立方厘米包含 10^{18}个发光中心. 假定主体晶格并不吸收入射的光子,估计光子的透入深度,并据此估计每秒间每个激活原子可能获得的原始光子的平均分数. 这是否能解释为什么在光致发光中尚未观察到饱和效应? 假定一个激活中心的寿命为 10^{-8} 秒.

16-3. 若一个在25千伏下工作的阴极射线管对一种磷光屏供给每平方厘米 $2\cdot10^4$ 瓦. 根据简化的贝特公式 [Ann. Physik, **5**, 325 (1930)], $x = E^2/4\pi NZe^4$, 计算电子的透入深度,此处E为入射电子的能量,N为单位体积中的原子数,而Z为每个原子中的平均电子数. 进一步假定,每激发一个发光中心的原始电子大约要消耗30电子伏(包括几种类型的损失). 若发光中心的密度为每立方厘米 10^{18}, 估计每秒间每个中心的可能激发数. 証明,与前题中的光致发光不同,在这种情况下可能产生饱和效应.

16-4. 在本章中曾指出,若令 $Z\approx70$,则可用公式(16-12)来描写KCl:Tl的发光与浓度的关系. 对于为了防止彼此互相猝灭所要求的两个 Tl^+ 离子之间的距离的低限而言,这意味着什么?

16-5. 假定可以用如 $dn/dt = -\alpha n^2$ 型的双分子机制来描写一种发光材料的衰减.若在 $t=0$ 时将激发源关闭,并且此时的发光强度为 I_0,証明强度达到起始强度的一半时所需要的时间为$(\sqrt{2}-1)/(I_0\alpha)^{1/2}$.(注意, $t_{1/2}$ 与

I_0 有关)．对同一种磷光体,讨论在恆定照明下建立发光强度的过程.

16-6．若一种发光物质的球形粒子,埋藏在一种均匀电介质之中，証明局部场的表达式为(16-4).

16-7．若具有介电常数 ϵ_1 及电阻率 ρ 的球形粒子,埋藏在一种绝缘体中，証明这些粒子处的电场比绝缘体中的电场要超前一个相角 ϕ，此处 $\tan\phi = 2/\epsilon_1\rho\nu$，$\nu$ 为外加电場的频率.

16-8．讨论闪烁计数器的性质. H. Kallmann, *Natur and Technik*, July 1947 首先对此作过描述;关于综论及参考文献,参看 G. A. Morton, *Advances in Electronics*, **4**, 69 (1952).

16-9．利用一个模型，讨论某些杂质如 ZnS:Cu 中的 Ni 的抑制作用[参看 M. Schoen, *Naturwiss.*, **31**, 203 (1943); **38**, 235 (1951); W. Hoogenstraaten and H. A. Klasen, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 366 (1953)].

16-10．就阴极射线发光的课题作一讨论(参看,例如，G. F. J. Garlick, *Proc. IRE*, December 1955, p. 1907).

16-11．証明表达式(16-9).

第十七章　次級电子发射

若以具有足够动能的带电粒子轰击固体的表面，即可观察到从固体发射出来电子．在 1902 年奥斯丁和斯塔克在研究电子被金属反射的实驗中发现了这种次級电子发射的現象；他們发現：在某种条件下，发射的电子数比入射的多，这說明轰击的原电子从固体中释放出来另一些电子[1]．除开特别声明以外，在本章中将假定轰击的粒子为电子．不过，用带电的重粒子如离子轰击也能产生电子发射[2]．用电子轰击的次級电子发射理論与用离子轰击的理論是完全不同的．其理由是：在前一情况下轰击粒子穿透进入固体而产生一种体內效应；然而在后一情况中所牵涉到的主要是一种表面效应．关于次級发射这一領域的綜論，請参看本章末的文献．我們現在将討論次級发射过程中的一些基本原理．

17-1. 次 級 电 子

当一束原电子打到固体的表面上时，有一部分将弹性地反射回来，其余的則将穿透到固体的內部．进入固体的原电子将使晶格中的电子激发到較高能級而原电子失掉自己的能量．激发了的电子于是向表面移动，有一部分則从固体中逃出而成为次級电子．也有可能，原电子在固体中損失了一部分能量之后由于卢瑟福散射的結果而回到表面，并从表面逸出；这种电子称作非弹性反射的原电子．虽然通常采用“次級电子”一詞来指所有从表面发射而由一个正的收集极收集起来的电子，上述評論說明，我們可以把从表

1) L. Austin and H. Starke, *Ann. Physik*, **9**, 271 (1902).

2) H. D. Hagstrum, *Phys. Rev.*, **89**, 244 (1953); **91**, 543 (1953) 对此课题作了广泛的研究．同时参看 J. H. Parker, *Jr.*, *Phys. Rev.*, **93**, 1148 (1954) 以及 L. J. Varnerin, *Jr.*, *Phys. Rev.*, **91**, 859 (1953).

面离开的电子分成三类:

(a) 弹性反射的原电子.

(b) 非弹性反射的原电子.

(c) "眞"次級电子.

可以通过考虑一个例子来說明这一点，魯德伯用 155 电子伏的原电子轰击了銀，测得的发射电子的能量分布示如图 17-1[3].（或者

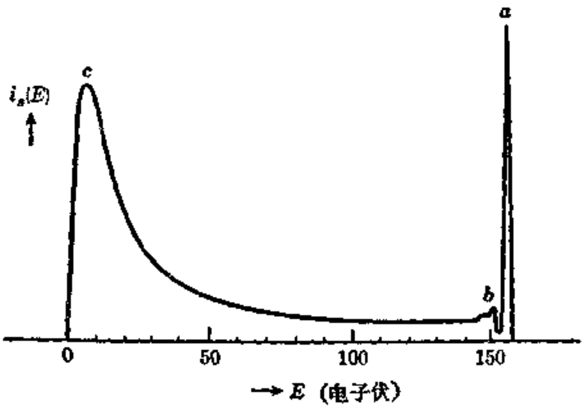


图 17-1. 银所发射次级电子的能量分布.［取之于 Rudberg, 参考 3］

用一个磁分析器，或者对一个在其中心置放着靶子的球形收集极加一減速电压,可以测定这种能量分布.）根据在原电子能量处出现的明显的峯值(a),显然可以看出存在着弹性反射的原电子. 在靠近峯值(a)处,有一些較小的极大值 (b),它們相对于 (a) 的位置表征物質的特性，与原电子的能量无关. 这些极大值显然相当于非弹性反射的原电子，它們在脫离表面以前損失了其值为分立的能量.大部分的发射电子具有相当低的、相当于寬峯值(c)的能量.对大多数固体而言,曲綫在这一部分的极大值接近于几个电子伏.重要的是注意到，这些慢电子的能量分布实际上与原电子的能量

3) E. Rudberg, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A 127**, 111 (1930); *Phys. Rev.*, **4**, 764 (1934).

无关．于是我們称这些慢电子为眞正的次級电子．另一方面，在眞正的次級电子和非弹性反射电子之間画出一明显的界限是不可能的；事实上，从图 17-1 显然可以看出，曲綫的平坦部分包含着两类电子的混合体．通常相当武断地指所有那些能量約在 50 电子伏以下的电子为"眞次級电子"．

能量約在 10 电子伏以下的原电子不会产生眞次級电子，这就是說，次級电子发射过程的閾值差不多是 10 电子伏．在这种情况下，相当大一部分入射的原电子被弹性地反射了．当原电子能量增加时，被反射的电子数卽减少下来；例如原电子能量为 100 电子伏时，被反射的只有百分之十左右．若原电子能量非常高，例如在 50 千电子伏以上时，原电子中弹性反射及非弹性反射的部分又会增加．为了說明这一点，我們在图 17-2 中复制了由特朗普和范德格喇夫所得关于鎢和鋁的結果[4]．实曲綫表示总的次級电流对原电流之比与原电子能量 E_{p0} 的函数关系．虚曲綫所指的是只收集了能量在 800 电子伏以上的发射电子的情况．我們注意到，虚曲綫随 E_{p0} 增加而增加．

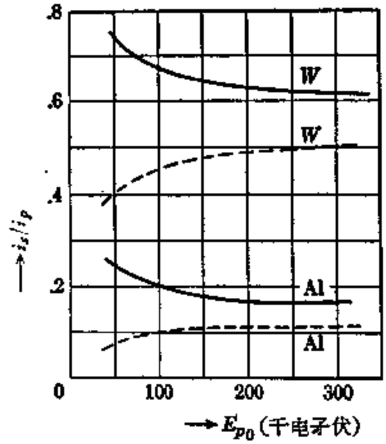


图 17-2． 在钨和铝中，每单位原电子能量所发射出的电子数与原电子能量的函数关系．实曲线相当于所有的发射电子；虚线相当于能量＞800 电子伏的发射电子．［取自 Trump and van de Graaf, 参考 4］

17-2. 实驗的产額曲綫

通常把每入射一个原电子所发射的电子数定义为次級电子产

4) J. G. Trump and R. J. van de Graaff, *J. Appl. Phys.*, **18**, 327 (1947).

額 δ. 根据这个定义,产額包括所有在上节中討論过的三类发射电子. 若我們設計的实驗能够测量发射电子的速度分布, 則对于弹性反射或非弹性反射的原电子可作一粗略的修正.

从实驗和理論的两种观点看来, 在次級发射中最重要的一个关系是: 在次級产額 δ 和入射原电子能量 E_{p0} 之間的关系. 在图 17-3, 17-4, 和 17-5 中对氧化鎂[5], 鍺[6], 和鉑金[7] 給出了这类产額

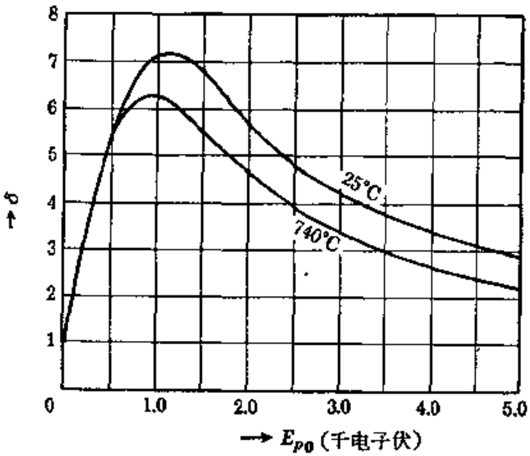


图 17-3. 在 MgO 单晶中相对于原电子能量(千电子伏) 的次级电子产额 δ. 上曲线相当于室温, 下曲线相当于 740℃(参看 17-9 节).
[取自 Johnson and McKay, 参考 5]

曲綫的例子. 除开定量的差异之外, 所有这些物質的产額曲綫显出相同的一般形式. 当原电子能量較低时产額会增加, 然后通过一个与原电子特征能量 E_{pm} 相当的极大値 δ_m, 最后当原电子能量較高时它又将減小. 作为范例,我們在表 17-1 中,給出了一些金属、半导体和絕緣体的 δ_m 和 E_m 的値. 在所有的情况下, 原电子都是沿垂直于表面的方向射入的; 在图 17-3, 17-4 和 17-5 中所給的

5) J. B. Johnson and K. G. McKay, *Phys. Rev.*, **91**, 582 (1953).
6) J. B. Johnson and K. G. McKay, *Phys. Rev.*, **93**, 668 (1954).
7) P. L. Copeland, *Thesis*, University of Iowa, 1931.

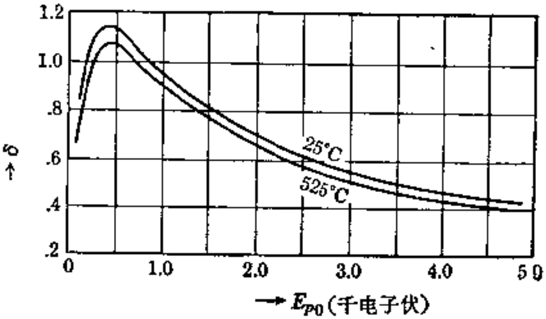


图 17-4. 在锗单晶中，以千电子伏为单位，次级电子产额 δ 对原电子能量的作图．上曲线指的是室温，下曲线指的是 525℃．[取自 Johnson and McKay，参考 6]

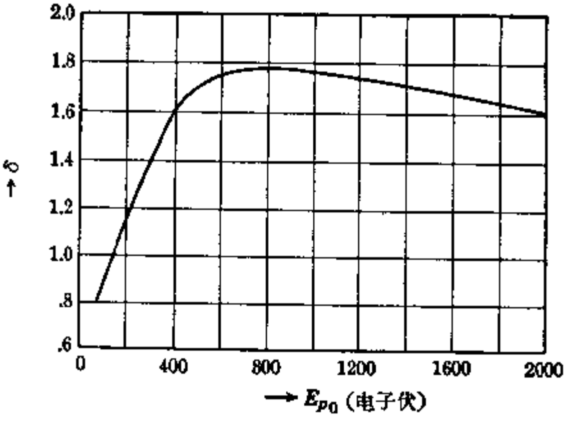


图 17-5. 以电子伏为单位，铂中次级电子产额 δ 与原电子能量的关系图．[取自 Copeland，参考 7]

例子里情况也是这样．我們注意到，金属的最大产額的数量級为1,其中最大的是在鉑中观察到的 (1.8)[7]．本征半导体 Ge 和 Si 也具有約为 1 的最大产額；約翰孙和馬凱証明，一直到浓度为每立方厘米 ~ 10^{19}，Ge 的产額与施主或受主的浓度无关[6]． 絕緣体的产額一般約在 3 和 10 之間．已包括在表 17-1 中的 MgO 的最大产額为 21，是把晶体在真空中劈裂的条件下获得的 (R. G. Lye,

Phys. Rev. **99**, 1647 (1955)). 这个値比与图 17-3 相当的晶体的 δ_m 要大得相当多，說明在絕緣体的产額中表面条件（电子亲和势！)是极其重要的.

表 17-1. 一些物质的最大产額値及相应的原电子能量

物质	δ_m	E_m(电子伏)
Ag	1.5	800
Al	1.0	300
Cu	1.3	600
Fe	1.3	350
Pt	1.8	800
Ge	1.1	400
Si	1.1	250
NaCl	6	600
MgO	21	1100

17-3. 次級发射的簡单理論;普适产額曲綫

在次級发射的理論中，将过程中的两个阶段区分开是較为便利的. 在第一个阶段我們考慮由于原电子束与晶格电子的相互作用引起的次級电子的产生. 在第二阶段我們关心的是計算如此产生的次級电子它从表面逸出的几率. 所以，若不考慮次級电子的速度分布,我們可以用一种簡单的方式写出次級电子产額[8],

$$\delta = \int n(x)f(x)dx \qquad (17\text{-}1)$$

式中 $n(x)dx$ 表示每一个原电子在表面下 x 和 $x+dx$ 深度之間产生的次級电子数；$f(x)$ 表示这样一个次級电子移向表面并从表面逸出的几率. 虽然只有数量級为 100 埃的薄层参加了这种过程，积分仍然包括样品的整个厚度. 在計算 δ 时将引用下列几个假設：

8) 参看,例如，H. Bruining, *Physics and Application of Secondary Electron Emission*, McGraw-Hill, New York, 1954; 以及 H. Salow, *Z. tech. Phys.*, **21**, 8 (1940); *Phys. Z.*, **41**, 434 (1940).

(a) 当原电子穿入固体时，它們在入射方向上沿一直綫运动；所以这个假設忽略了弹性反射和非弹性反射的原电子。

(b) 原电子沿垂直于表面的方向入射。

(c) 每单位长度中原电子的能量損失是由惠丁通定律給定的[9]

$$-\frac{dE_p(x)}{dx} = \frac{A}{E_p(x)} \tag{17-2}$$

此处 A 为物质的特性常数。

(d) 在 dx 层内由一单个原电子所产生的次級电子数与 dE_p/dx 成比例，即是，

$$n(x) = -\frac{1}{\epsilon_c} \cdot \frac{dE_p}{dx} \tag{17-3}$$

此处 ϵ_c 表示产生一个次級电子所需要的平均激活能量。

(e) 在深度 x 处产生的一个次級电子从表面逸出的几率，由一种指数型的吸收定律給定，

$$f(x) = f(0)e^{-\alpha x} = f(0)e^{-x/x_s} \tag{17-4}$$

此处 $f(0)$ 表示在表面或者非常接近于表面处所产生的一个次級电子的逸出几率；可以把 $x_s = 1/\alpha$ 当作是次級电子的射程。

从(17-2)可以断定，若原电子在打到表面时的能量为 E_{p0}，则原电子能量与深度的函数关系便由下式給定，

$$E_p^2(x) = E_{p0}^2 - 2Ax$$

我們注意到，令 $E_p = 0$，便得到原电子穿透深度的近似最大值 x_p，即

$$x_p = E_{p0}^2/2A \tag{17-5}$$

所以惠丁通定律使得原电子的射程与原电子能量的平方成比例。次級电子的产生与深度的函数关系服从(17-3)，利用(17-5)，于

9) 对于相对论的能量而言，则应当用 $mv^2/2$ 来代替 E_p，此处 m 为相对论质量；在解释用高能量原电子获得的次級电子产额数据时，例如解释图 17-2 中由特朗普和范德格喇夫所获得的数据时，必須记住这一点。

是得

$$n(x)=\left(\frac{A}{2}\right)^{1/2}\cdot\frac{1}{\epsilon_e(x_p-x)^{1/2}} \qquad (17\text{-}6)$$

在图 17-6 中，画出了函数 $(x_p-x)^{-1/2}$ 对 x/x_p 的关系图. 从(17-6)显然可以看出，大多数的次級电子是在原电子路程的末端产生的.

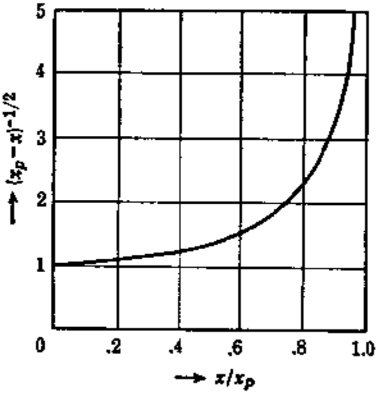


图 17-6. 函数 $(x_p-x)^{-1/2}$ 对 x/x_p 的关系图，根据方程(17-6)它决定次级电子的产生与深度的函数关系.

我們暂且只限于証明产額曲綫有一个极大值. 为此，我們首先考慮原子能量非常低即 $x_p \ll 1/\alpha = x_S$ 的情况. 在这种情况下，可以把所有已产生的次級电子的逸出几率当作是等于 $f(0)$. 根据(17-1)和(17-3)使得

$$\delta=f(0)\int n(x)dx=f(0)\frac{E_{p0}}{\epsilon_e} \quad 若\ x_p \ll x_S \qquad (17\text{-}7)$$

所以，对于低能量的原电子，次級电子产額应与 E_{p0} 成比例地增加. 要考慮的另外一种极端情况，是原电子射程比次級电子射程大得非常多的情况. 在这种情况下，我們感兴趣的主要是 x/x_p 值非常小时的函数 $n(x)$，因为当 $x > x_S = 1/\alpha$ 时，(17-1)中的 $f(x)$ 強烈地随 x 值增加而减小. 从图 17-6 显然可以看出，在我們感兴

趣的 x 値范围，可以把次級电子的产生近似地当作为与深度无关的常数。事实上，按照(17-5)和(17-6)我們可以在此引用

$$n(x) \simeq n(0) = \frac{A}{\epsilon_e E_{p0}}$$

所以，从(17-1)可以断定

$$\delta = \frac{A}{\epsilon_e E_{p0}} \int_0^\infty f(x)dx = \frac{A}{\epsilon_e E_{p0}} \cdot \frac{f(0)}{\alpha} \quad 若\ x_p \gg x_S \quad (17\text{-}8)$$

于是，对高能量的原电子，δ 与 E_{p0} 成反比而減小。从上面的討論中已能清楚地看到，当原电子能量在 $x_p \simeq x_S$ 时，产額曲綫应該显示一极大値。値得指出的是：只要 $f(x)$ 随 X 而单調地減小，則下列結論与所假定的 $f(x)$ 的特殊数学形式是无关的，

δ 与 E_p 成比例　　若 $x_p \ll x_S$

δ 与 E_p^{-1} 成比例　　若 $x_p \gg x_S$

从(17-8)可以直接得出这些結果，因为在所給定外加条件下，对一种給定的固体而言，$\int f(x)dx$ 为一常数。

普适产額曲綫　到此为止，我們只考慮了原电子能量較低和較高的极端范围，現在我們将証明，从上面所作的假設可推出如下有意义的結果。若我們画出 δ/δ_m 与 E_{p0}/E_{pm} 的函数关系，于是便得到一种对所有物質都适用的普适曲綫，此处 δ_m 表示最大的产額，E_m 表示与此相应的原电子能量。巴魯迪首先指出了这一点，并可按下列方式得到証明[10]。把(17-4)和(17-6)代入(17-1)便給出产額为

$$\delta = \left(\frac{A}{2}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\epsilon_e} f(0) \int_0^{x_p} \frac{e^{-\alpha x}}{(x_p - x)^{1/2}} dx \qquad (17\text{-}9)$$

引入一新变量 y 使得

$$y^2 = \alpha(x_p - x)$$

便可把表达式(17-9)写作

10) E. M. Baroody, *Phys. Rev.*, **78**, 780 (1950).

$$\delta=\left(\frac{2A}{\alpha}\right)^{1/2}\cdot\frac{1}{\epsilon_e}f(0)e^{-\alpha x_p}\int_0^{\sqrt{\alpha x_p}}e^{y^2}dy$$

写出 $\alpha x_p=E_{p0}^2\alpha/2A=z^2$，则上面的表达式将给出产额与原电子能量的函数关系，

$$\delta=\left(\frac{2A}{\alpha}\right)^{1/2}\cdot\frac{1}{\epsilon_e}f(0)F(z)\quad 此处\ F(z)=e^{-z^2}\int_0^z e^{y^2}dy \qquad (17-10)$$

令 $d\delta/dE_{p0}$ 等于零，可以得到最大的产额；我們发現，这个极大值出現在 $z=0.92$ 处，所以

$$E_{pm}=0.92\left(\frac{2A}{\alpha}\right)^{1/2} \qquad (17-11)$$

于是可以将比值 δ/δ_m 写作

$$\frac{\delta}{\delta_m}=\frac{F(z)}{F(0.92)}=1.85F\left[E_{p0}\sqrt{\frac{\alpha}{2A}}\right]=1.85F\left[\frac{0.92E_{p0}}{E_{pm}}\right] \qquad (17-12)$$

这个表达式与表征这种固体的常数 A 和 α 无关。图 17-7 中的实曲綫表示了这种結果。可以指明的是，$z\ll 1$ 时，函数 $F(z)\simeq z$；

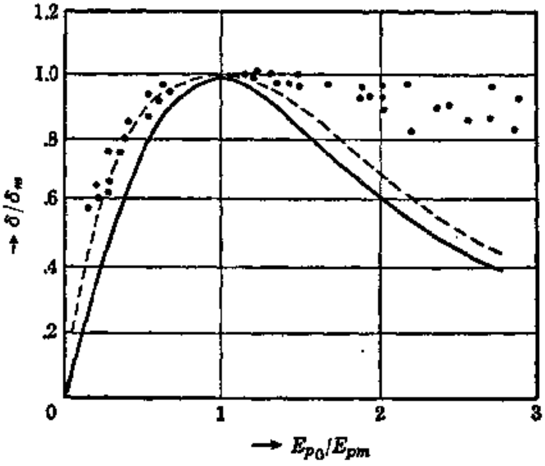


图 17-7. 表示 δ/δ_m 对 E_{p0}/E_{pm} 的普适产额曲线；实曲线表示由巴鲁迪所给的方程 (17-12) (参考 10)；虚线取自姜克 (参考 11)；圆点表示对金属所测量的数据(参考 10)。

这与前面所得的結論是吻合的，即是对低能量的原电子而言，产額与 E_{p0} 成比例而增加．类此，当 $z \gg 1$ 时，$F(z) \simeq 1/2z$；即是，若原电子能量高时，δ 随 E_{p0}^{-1} 而变，这与上面所陈述过的結論同样也是吻合的．

姜克获得了一条略微不同的普适曲綫[11]．在上面所給的理論中曾經假定，在表面下 x 距离处所产生的次級电子，可以达到表面的几率为 $e^{-\alpha x}$．与此不同，姜克采用了如下的模型：他假定，次級电子从它們的发源点沿一直綫向表面运动；于是对于一个沿給定方向运动的电子，若沿着飞行的方向測量，发源点与表面之間的距离等于 l，他假定电子达到表面的几率为 $e^{-\alpha l}$．在进一步假定飞行方向具有各向同性的分布后，他便能对 δ 与 E_{p0} 的函数关系推出一个表达式．同样，δ/δ_m 与 E_{p0}/E_{pm} 的函数关系是适用于各种物質的．在图 17-7 中的虛曲綫表示姜克所获得的普适曲綫．

17-4. 簡单理論与实驗的比較

从上节的討論中可以明显地看出，根据某些簡单的假設，可以解释产額曲綫的一般形式．值得进一步指出的是，若对一些不同的金属，作出 δ/δ_m 对 E_{p0}/E_{pm} 的曲綫时，我們的确得到对所研究的金属适合的一条单一的曲綫；在图 17-7 中用圓点表示实驗的点．我們看到，在原电子的低能量区域，姜克曲綫与实驗的吻合比巴魯迪曲綫要好一些．另一方面我們必須承认，就物理方面而論，姜克的理論并不比布魯宁-巴魯迪的理論更有根据一些；在后面討論逸出机制时，我們将会清楚地看出这一点．

当原电子能量 $> E_{pm}$ 时，两种理論曲綫都与实驗値有着相当大的偏离．与此相联系值得指出的是，氧化鎂是一种絕緣体，其产額随 E_{p0}^{-1} 而減小，与理論所預期的行为是吻合的（图 17-3）[12]．但是鍺（图 17-4）显示了类似于金属那样的偏离．曾有人建議說，在

11) J. L. H. Jonker, *Philips Research Repts.*, **7**, 1 (1952).

12) A. J. Dekker, *Phys. Rev.*, **94**, 1179 (1954).

原电子的高能量范围内与 E_{p0}^{-1} 定律的偏离，是由于存在着非弹性反射原电子所引起的結果．这类原电子对产额的影响有两个方面：

（i）它們使产額增加，只是因为把它們当作发射电子收集起来了．

（ii）它們使产額增加，因为在等于次級电子射程的深度之內，它們产生的次級电子比直接穿透入固体的原电子所产生的要多．其理由是，它們的路程可以两次或多次通过接近固体表面处的相同范围．

除非我們假定，在 E_{p0} 值增加而超过 E_{pm} 之后产生非弹性散射的可能性更大，则这两种效应中的任何一种都不能解释所观察到的偏离．从特朗普和范德格喇夫[9]的实験中可以明显的看出，当原电子能量为几个千电子伏的数量級时，情况的确是这样；不过，在此处所牵涉到的能量仅属于 1 千电子伏的数量級．MgO 实际上服从 E_{p0}^{-1} 定律的事实，在这种解释中引起了困难，因为我們还不明白为什么在这种情况下不产生卢瑟福散射．不过，MgO 的产額相对說来是大的，若(i)是偏离的主要原因，则我們可以推論說，在 MgO 的情况中这种效应相对說来是不太重要的．把原电子能量提到足够高的范围以获得更多关于其它絕緣体的产額曲綫的实験知識，显然是有意义的．

在簡单理論中，我們引入了两个常数来表征物质的特性：在惠丁通定律中出現的描写原电子能量损失的常数 A，以及次級电子的吸收常数 α．对于高能量电子而言，关于 A 有可用的实験数据．例如，特累尔用 25—50 千电子伏的电子穿入金，发現 $A = 4.5 \times 10^{12}$ 伏^{2}厘米$^{-1}$；其它物质給出的值具有相同的数量級[13]．暂且让我們假定，对于能量为 1 千电子伏数量級的原电子仍可以采用这些值．则在 $E_{pm} = 1$ 千电子伏的物质中，按照 (17-11)，我們便得到吸收常数 $\alpha \simeq 10^6$ 厘米$^{-1}$．换句話說，这使次級电子的射程約为

13) H. M. Terrill, *Phys. Rev.*, **22**, 161 (1922).

100 埃．应該注意的是，因为慢的原电子只能激发原子中的外层电子，我們預期 A 将随 E_{p0} 減小而減小．其結果将使 α 值降低．

17-5．次級电子产額随入射角而改变

多数实驗証明，若原电子束与表面成一斜角射入，其产額将比垂直射入的大．不过，对低能量的原电子而言，这种效应是非常小的．作为一个例子，在图 17-8 中我們給出布魯宁对炭化鎳的光滑表面 (S) 所获得的一些結果[14]．其产額增加的理由，是因为次級电子是在較小的深度处产生的；利用簡单的理論来說，在它們达到表面之前对它們的吸收是不很強的．同时对于粗糙表面，这种效应显然要小得多，在图 17-8 中，相当于烟黑的曲綫 R，說明了这一点．布魯宁以下述极其簡化的方式解释了他的数据．假定每一个原电子从物質內部释放出 n 个电子．若 x_m 为发源点的平均深度，而

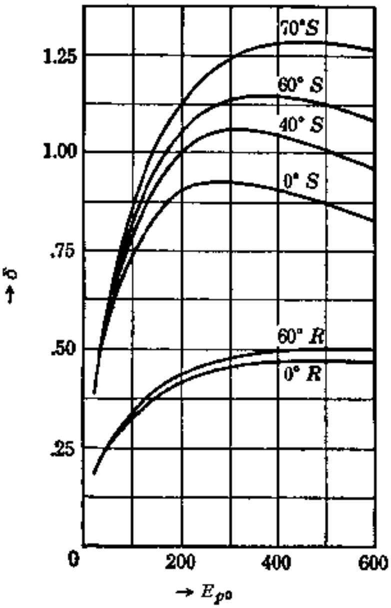


图 17-8．当原电子以不同角度入射时，次级电子产额与原电子能量的函数关系．S 表示炭化镍的光滑表面；R 表示烟黑的粗糙表面．角度是相对于法线而测量的．［取自 Bruining，参考 14］

$\exp(-\alpha x_m)$ 为逸出的几率，于是垂直入射($\theta=0$)的产額便由下式給定，

$$\delta_0 = ne^{-\alpha x_m}.$$

14) H. Bruining, *Physica*, 3, 1046 (1936).

若入射綫与法綫成 θ 角,产額就該等于

$$\delta_\theta = ne^{-\alpha x_m \cos\theta}$$

所以

$$\alpha x_m = \frac{\ln(\delta_\theta/\delta_0)}{1 - \cos\theta} \tag{17-13}$$

他証明，根据实驗数据所計算出来的 αx_m 几乎与 θ 无关，指出这种結果可能是有意义的． 假定 $\alpha = 1.5 \times 10^5$ 厘米$^{-1}$，我們得到 $x_m \simeq 30$ 埃[15]．

提及姜克所获得的一些結果是有意义的[16]． 在本章的 3 节中我們已經看到，他采用了一种略微不同的模型来計算逸出几率．在同一篇文章中,他直接把 x 用 $x\cos\theta$ 来代替,研究了入射角对次級产額的影响．在此我們不重复他的計算,他証明

$$E_{pm}\cos\theta = \left(\frac{1.01A}{\alpha}\right)^{1/2} = 常数 \tag{17-14}$$

此处 A 和 α 为 17-3 节中所引入的物质常数．这个关系式与他对鎳、炭化鎳和鋰所作的測量吻合得非常好．类此,他的理論允許在最大产額 δ_m 和入射角之間建立一种关系,使得

$$\delta_m(\cos\theta)^{1/2} = 常数 \tag{17-15}$$

这个关系与他在上述物质中所得的結果吻合得相当好．最后，有意义的是,根据他的計算，把 δ 对常数 $E_{p0}\cos\theta$ 作图，并选择式中的常数,使得曲綫的相当于不同 θ 値的极大点重合,便得到一条普适的产額曲綫．他的实驗証实，的确存在这种与不同 θ 値相当的普适曲綫．但是,在实驗和理論曲綫之間,存在着如前节中所討論过的一样的差异．不过另一方面，似乎姜克已經肯定了一种重要的实驗事实．

17-6. 巴魯迪的金屬次級电子发射理論

虽然簡单的理論对次級电子发射現象的本质提供了一些了

15) 此值由 A. Becker, *Ann. Physik*, **2**, 249 (1929), 在鎳中获得的.

16) J. L. H. Jonker, *Philips Research Repts.*, **6**, 372 (1951).

解,但这还不够使我們能討論許多細节. 例如,我們只談到次級电子数而不涉及它們的能量. 同时,在次級电子的指数吸收定律中,实际上隐藏着一种非常复杂的机制，次級电子在到达表面的道路上,通过这种机制损失了能量.

巴魯迪对金属中的传导电子采用一个费米模型，在这类物质中对情况作了不少改进[17]. 他的理論除証明了許多别的結論以外,并指明,功函数高的金属的次級电子产額比功函数低的金属要高一些. 实驗已經証明了这个結論，但簡单的理論却无法解释这一点. 事实上，我們还会預期功函数高的金属，将具有低的产額，因为在这种情况下,次級电子要逸出是困难的. 应該提到的是，卡杜謝維奇采用了一个与巴魯迪的模型类似的模型，但他的計算是复杂的. 現在将討論巴魯迪理論的要点.

假定金属是在絕对零度，所以在动量空間所有的电子都是在以原点为中心、p_F 为半径的球体以內，所有較高能級的态都是空着的. 因为在金属中尚未探查到温度对产額的影响，所以这个假設并不限制将所得的結果应用于实际情况. 假定相对于传导电子，原电子的速度是非常高的. 于是如图 17-9 所示，考虑一个原电子和一个传导电子之間的碰撞. 令两电子之間的距离是 b 的瞬間为 $t=0$. 假定传导电子是靜止的,原电子沿一直綫运动，則在任一瞬間，在垂直于原电子路程上两个粒子之間庫伦力的分量为

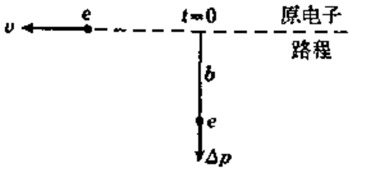


图 17-9. 说明一个原电子和一个传导电子之间的碰撞；传给传导电子的动量 Δp 与原电子的路程垂直.

$$F=\frac{e^2b}{(b^2+v^2t^2)^{1/2}},\tag{17-16}$$

此处 v 为原电子的速度. 在金属中假定一种簡单的庫伦力，大概

17) E. M. Baroody, *Phys. Rev.*, **78**, 780 (1950).

是不正确的．其理由是，活动性很高的传导电子傾向于阻止原电子周围的电場使之不向較远的空間穿透．所以用一种按指数方式減小的屏蔽場，将能較好地描写相互作用[18]．在(17-7)节中将对此作进一步的討論，目前暂时假定(17-16)成立．于是在垂直于原电子路程上，原电子向传导电子所传輸的动量便等于

$$\Delta p = \int_{-\infty}^{\infty} F dt = \frac{2e^2}{bv} \tag{17-17}$$

所以，对于所有在距离 b 处的传导电子，被占据的动量球体中心移动了一个量 Δp．据此，便可能算出，每单位原电子路程上，所产生的动量大于 μp_F 的次級电子数 $N(\mu)$，此处 μ 为一可以选择的因子．显然，对于次級发射过程，我們感兴趣的是 $\mu > 1$．只要原电子的速度满足于关系式 $mv \gg (\mu + 1)p_F$，巴鲁迪的計算給出

$$N(\mu) = \frac{32\pi^2 e^4 p_F}{3h^3 v^2(\mu^2 - 1)} = \frac{B E_F^{1/2}}{E_p(\mu^2 - 1)} \tag{17-18}$$

此处 B 为一常数，E_p 为原电子能量，E_F 为費米能級．我們注意到，当所产生的次級电子的能量非常靠近費米能量($\mu \simeq 1$)时，$N(\mu)$ 会变成非常大，若 $\mu = 1$ 则表达式(17-18)变成无穷大．这是假設了庫伦定律的結果，因为当电子与原电子相离甚远时，即相当于 b 值很大时，相互作用只能引起小的能量損失．在屏蔽势能中，则不会出現这样的相互作用，也就避免了这种困难．以費米动量 p_F 作测量单位则(17-18)的导数 $-dN/d\mu$，給出內部次級电子的动量分布．$N(\mu)$ 及其导数两者均随 μ 增加而急剧減小．我們同时也注意到，每单位原电子路程所产生的动量大于 μp_F 的次級电子数与原电子能量成反比．在前面討論过的簡单理論中曾引用过的对

18) R. Kronig and J. Korringa, *Physica*, **10**, 406, 800 (1943); H. A. Kramers, *Physica*, **13**, 401 (1947); D. Bohm and E. P. Gross, *Phys. Rev.*, **75**, 1851, 1864 (1949); D. Bohm and D. Pines, *Phys. Rev.*, **80**, 903 (1950); **82**, 625 (1951); D. Pines and D. Bohm, *Phys. Rev.*, **85**, 338 (1952); D. Pines, *Phys. Rev.*, **85**, 931 (1952); A. van der Ziel, *Phys. Rev.*, **92**, 35 (1953).

原电子所假設的惠丁通定律，是与这种結果吻合的.

方程(17-18)給出原电子在一个特殊值 E_p 处的次級电子的产量. 現在 E_p 为原电子在固体中所行路程的函数. 令 x 表示表面以下的深度，巴魯迪引用了如在早期理論中采用过的关系式:

$$E_p^2(x) = E_{p0}^2 - ax \qquad (17\text{-}19)$$

式中的常数 a 等于前节中用过的 $A/2$; 根据(17-19)并把(17-18)微分，我們便得到，在薄片 dS 中每个原电子所产生的而动量又在 μp_F 和 $(\mu + d\mu)p_F$ 之間的次級电子数为

$$\frac{2BE_F^{1/2}\mu d\mu dx}{(E_{p0}^2 - ax)^{1/2}(\mu^2 - 1)^2} \qquad (17\text{-}20)$$

为了描写次級电子的逸出机制，巴魯迪引入了两个平均自由程，λ_S 和 λ_a; λ_S 指的是晶格振动对次級电子的散射，λ_a 指的是"吸收"，即是与别的电子之間的非弹性碰撞. 在后一过程中，次級电子在一次碰撞中可能損失相当大的能量. 应該着重指出的是，因为在垂直于原电子的路程上即平行于表面的方向上次級电子从原电子获得了动量，故次級电子在逸出之前，必然至少遭受一次散射. 巴魯迪討論了两种极端的情况: $\lambda_S \gg \lambda_a$ 及 $\lambda_S \ll \lambda_a$, 在此处将只研究后一种情况. 当 $\lambda_S \ll \lambda_a$ 时，次級电子在抵达表面之前，已与晶格作过許多次弹性碰撞. 于是便可把逸出机制当作是一种有吸收的扩散过程. 如在簡单扩散理論中已經証明过的一样[19]，在深度 x 处产生的次級电子，其中能抵达表面的分数等于 $e^{-x/L}$, 此处 L 为由下式所定义的扩散长度

$$L^2 = D\tau_a = \lambda_a\lambda_S/3 \qquad (17\text{-}21)$$

此处，$D = \lambda_S v/3$ 为次級电子的扩散系数，而 $\tau_a = \lambda_a/v$ 为与吸收过程相联系的寿命 (v 为次級电子的速度). 注意，我們根据一个我們認为是不完全的物理模型，在此推出了早期理論中所用的指数吸收定律. 若假定 $\mu_0 p_F$ 为一个电子从表面逸出所要求的垂直

19) 参看，例如，P. R. Wallace, *Nucleonics*, February 1949, p. 30.

于表面的最小动量，若 ϕ 为金属的功函数，显然，

$$\mu_0^2 p_F^2/2m = E_F + \phi \text{ 或 } \mu_0^2 = 1 + \phi/E_F \qquad (17-22)$$

所以只要与法綫夹角的余弦大于 μ_0/μ 时，则一个在表面并具有动量μp_F 的电子就会逸出．若速度分布是各向同性的，则一个在表面而具有动量 μp_F 的电子从表面逸出的几率平均为 $(\mu-\mu_0)/\mu$（参看习题 17-7）．于是我們最后得到次級电子产額，

$$\delta = 2BE_F^{1/2}\int_0^{x_p}\frac{e^{-x/L}dx}{(E_{p0}^2-ax)^{1/2}}\int_{\mu_0}^{\infty}\frac{(\mu-\mu_0)}{(\mu^2-1)^2}d\mu$$

对 x 的积分与(17-9)相同，所以

$$\delta = \frac{2BE_F^{1/2}}{a^{1/2}}F\left[\left(\frac{E_{p0}^2}{aL}\right)^{1/2}\right]\int_{\mu_0}^{\infty}\frac{(\mu-\mu_0)}{(\mu^2-1)^2}d\mu \qquad (17-23)$$

此处 F 为由(17-10)所定义的函数．我們注意到，δ 与原电子能量的关系与 17-3 节中所获得的完全相同，并与图 17-7 中的实曲綫吻合．可以如下获得 δ 与功函数的关系．根据(17-23)，δ 比例于 $E_F^{1/2}$ 乘以 μ_0 的一个函数．更进一步，根据 (17-22)可得 $E_F=\phi/(\mu_0^2-1)$．所以若我們作这样一个合理的假設，即 μ_0 和(17-23)中的其它各量并不以任何有系統的方式与功函数相关，我們即可得出結論，产額应与功函数的平方根成比例．图 17-10 表示馬凱对于几种金属的最大产額所收集的一些数据[20]．实綫为馬凱所画的，虚綫表示 $(0.35\phi)^{1/2}$，在钍处与实线相交．我們着重指出，δ_m 与 ϕ 的关系并不是通过逸出机制而是通过次級电子产額的表达式(17-20)得来的，此式中包含了因子 $E_F^{1/2}$．我們也必須指出，对一种給定的金属，若功函数降低了时(例如，由于在表面的一个单原子层)，其产額自然也会增加．

由于篇幅有限，不允許对此模型作更进一步的討論，但是可以指出，从 (17-23) 也可以获得次級电子的能量分布；与实驗的吻合是良好的．

---

20) H. G. McKay, *Advances in Electronics*, 1, 66 (1948).

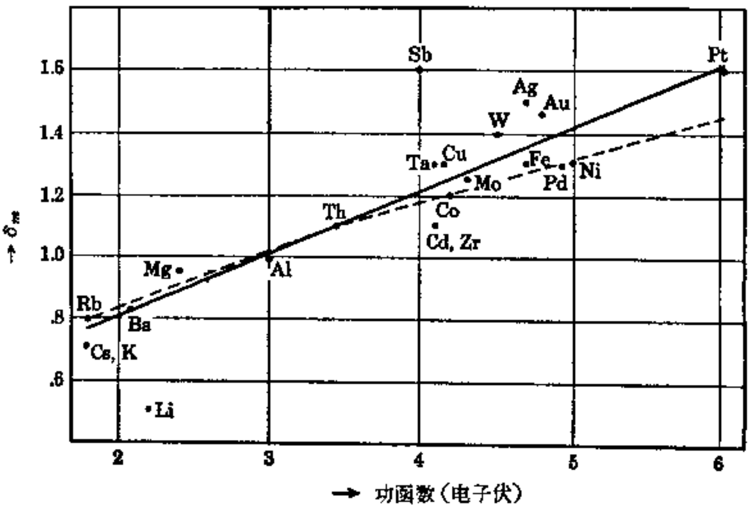


图 17-10. 各种金属的最大产额与功函数之间的关系. 所画实线是用来说明实验点的趋向. 虚线是根据巴含迪的 $\delta_m = (0.35\phi)^{1/2}$所作的图,参考 15.

17-7. 产生次级电子的波动力学理論

一些作者曾經利用波动力学处理过在固体中产生次級电子的問題，此处将对这类理論的一些要点作簡短的討論[21]. 在沒有原电子束存在时，可以用布洛赫函数 $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 来表示固体中的电子，此处 $\boldsymbol{k}$ 代表波矢量. 考虑一个单位体积的晶体是方便的；假定布洛赫函数是对单位体积归一化了的. 原电子束对晶格电子的作用被当作微扰,使电子跃迁到較高的能級态. 分别用 $\boldsymbol{K}$ 和 $\boldsymbol{R}$ 表示原电子的波矢量及位置坐标. 在这种产生次級电子的理論中的基本問題,是計算单位时間內的跃迁数 $P(\boldsymbol{K}, \boldsymbol{k} \rightarrow \boldsymbol{K}', \boldsymbol{k}')d\Omega'$,此式,表

21) H. Fröhlich, *Ann. Physik*, **13**, 229 (1932); D. A. Wooldridge, *Phys. Rev.*, **56**, 562 (1939); E. Rudberg and J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **50**, 150 (1936); A. J. Dekker and A. van der Ziel, *Phys. Rev.*, **86**, 755 (1952); A. van der Ziel, *Phys. Rev.*, **92**, 35 (1953); J. F. Marshall, *Phys. Rev.*, **88**, 416 (1952); E. M. Baroody, *Phys. Rev.*, **89**, 910 (1953).

示原电子被散射而进入矢量 $\boldsymbol{K}'$ 周围的立体角 $d\Omega'$，同时晶格电子被激发入一个新态 $\mathbf{k}'$. 一般假定可以用 $\exp i(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R})$ 型的平面波来描写原电子，其理由是原电子的能量足够大，可以把它們当作是自由电子. 不过，这种表示不容許我們考虑卢瑟福散射，所以必須分别研究原电子的弹性反射及非弹性反射問題.

所遇到的第二个問題，是决定一个原电子和一个晶格电子之間的相互作用定律. 在絕緣体中和传导电子密度較小的半导体中，一种簡单的库伦定律似乎是适当的. 此时

$$V(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) = \frac{e^2}{|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}|}\cdot\frac{1}{\epsilon} \qquad (17\text{-}24)$$

式中 ϵ 为一有效介电常数. 在金属中以及一般說来对高密度的传导电子而言，情况是不同的. 存在着的"过剩"原电子有排斥传导电子的傾向. 因为实际上正离子实是静止的，結果将产生局部空間电荷的积累. 所以，原电子的場将在数量級为几个埃的距离中趋近于零. 不涉及細节說明下列的結論已够用，即是，若不用(17-24)而用

$$V(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) = \frac{e^2}{|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}|}\exp\left[-\frac{\lambda}{|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}|}\right] \qquad (17\text{-}25)$$

型的屏蔽場，便包括了等离子区[16]（传导电子加上正离子实）对两电子間相互作用的影响. 此处 $\lambda \simeq 10^8$ 厘米$^{-1}$. 因为它簡单，我們将假定(17-24)是成立的，并引用根据(17-25)所得的关于金属的結果.

若无相互作用，便可用下列波函数来表示一个原电子和一个晶格电子：

$$u_0 = e^{i(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R})}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})e^{-iEt/\hbar} \qquad (17\text{-}26)$$

此处总能量 E 等于

$$E = E(k) + \hbar^2K^2/2m$$

我們假定，原电子和晶格电子之間的相互作用在 $t=0$ 的瞬时开始起作用. 在 t 时这个系統的波函数便可展开如下：

$$u(t)=\sum_{\boldsymbol{k}'}\sum_{\boldsymbol{K}'}a_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{K}'}(t)e^{i(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R})}\psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})e^{-iE't/\hbar}\qquad(17\text{-}27)$$

此处

$$E'=E(\boldsymbol{k}')+\hbar^2K'^2/2m$$

根据含时間微扰理論的一般步驟,其系数为

$$a_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{K}'}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_0^t\int_r\int_R e^{-i(\boldsymbol{K}'\cdot\boldsymbol{R})}\psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})\frac{e^2}{\epsilon|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}|}\cdot e^{i(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R})}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})e^{-i(E-E')t/\hbar}d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{R}dt\qquad(17\text{-}28)$$

此处对符号 $d\boldsymbol{r}$ 和 $d\boldsymbol{R}$ 的积分是代表对晶体体积的积分. 对 $\boldsymbol{R}$ 积分得

$$\int\frac{e^2}{\epsilon|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}|}e^{i(\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}')\cdot\boldsymbol{R}}d\boldsymbol{R}=\frac{4\pi e^2}{\epsilon q^2}e^{i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r})}$$

此处 $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}'$. 若把(17-28)进一步对时間积分, 我們便得到跃迁几率

$$|a_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{K}'}(t)|^2=\frac{16\pi^2e^4}{\epsilon^2q^4}\cdot\frac{2[1-\cos(E'-E)t/\hbar]}{(E'-E)^2}|I|^2\qquad(17\text{-}29)$$

此处积分 I 的定义是

$$I=\int e^{i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r})}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\qquad(17\text{-}30)$$

为了对在本节开始时定义过的 $P(\boldsymbol{K},\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{K}',\boldsymbol{k}')d\Omega'$ 获得一表达式, 我們进行如下計算: 把(17-29)乘以在立体角 $d\Omega'$ 內并在 K' 附近的 dK' 范围內的态数,即是, 乘以 $K'^2dK'd\Omega=mK'dE'd\Omega'/\hbar^2$, 然后对 dE' 积分; 于是所得表达式的时間微分給出出現这些跃迁的速率. 更进一步,若我們考虑一束粒子密度为 $m/\hbar K$ 的原电子, 使得每单位时間內在单位面积上有一个原电子通过, 最后我們得到

$$P(\boldsymbol{K},\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{K}'\boldsymbol{k}')d\Omega'=\frac{4m^2e^4K}{\epsilon^2\hbar^4q^4K}|I|^2d\Omega'\qquad(17\text{-}31)$$

关于可能跃迁的选择規則,我們注意到(17-29)中的时間兩数在 $E'-E=0$ 处有一很陡的极大点, 即是,只有能量守恆的跃迁

才以较高的几率出现．利用由(17-30)所定义的积分 I 可以推出限制原电子及晶格电子的动量的选择规则．事实上，若我們写出布洛赫函数，

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

此处 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 具有晶格的周期性，即是，

$$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{b_1b_2b_3} c_{\boldsymbol{b}}(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{r}}$$

此处 $\boldsymbol{b}$ 为倒晶格中的一个矢量，我們得到

$$I = \sum_{\boldsymbol{b}} c_{\boldsymbol{b}}(\boldsymbol{k})\int \exp[i(\boldsymbol{q} + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}' + \boldsymbol{b})\cdot\boldsymbol{r}]\,d\boldsymbol{r} \qquad (17\text{-}32)$$

除非

$$\boldsymbol{q} + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}' + \boldsymbol{b} = 0 \text{ 或 } \boldsymbol{K} + \boldsymbol{k} + \boldsymbol{b} = \boldsymbol{K}' + \boldsymbol{k}' \qquad (17\text{-}33)$$

此积分将为零，上式表示在碰撞前后的动量守恆；动量 $\hbar\boldsymbol{b}$ 是由晶格所作的貢献．

金属中产生次級电子　如在前面已經提到过的一样，对于金属，可以預期，一种如(17-25)型的屏蔽势能够比一种簡单的庫伦相互作用給出更为精确的結果．利用(17-25)进行如上所給的同样計算，范德济耳証明，我們所得到的不是(17-31)，而是[22)]

$$P(\boldsymbol{K}, \boldsymbol{k} \to \boldsymbol{K}', \boldsymbol{k}')d\Omega' = \frac{4m^2e^4K'}{K\hbar^4(q^2 + \lambda^2)^2}|I|^2 d\Omega' \qquad (17\text{-}34)$$

所以主要是 q^4 在此中为 $(q^2 + \lambda^2)^2$ 所代替，自然，必須除去介电常数 ϵ．于是基本問題已經解决，据此便可算出一些我們感兴趣的量．可以証明，对于金属，在(17-33)中的 $\boldsymbol{b}$ 不等于零的跃迁对产生次級电子的貢献是很小的．这就說明，尽管有一些别的缺点，巴魯迪所用的自由电子模型大概是合理的．我們特别感兴趣的是在能量范围 E' 和 $E' + dE'$ 之間每秒鐘所产生的次級电子数．若 N 为单位体积内的传导电子数，范德济耳的計算給出

22) 參看，A. van der Ziel, *Phys. Rev.*, **92**, 35 (1953).

$$P(E')dE' \simeq \frac{\pi Ne^4}{E_p} \cdot \frac{dE'}{(E' + E_\lambda)^2} \qquad (17\text{-}35)$$

此处 E_p 为原电子能量，若 $\lambda \simeq 10^8$ 厘米$^{-1}$则 $E_\lambda \simeq \hbar^2\lambda^2/2m \simeq 40$ 电子伏．注意，当 E_p 減小时产量将增加，与简单理論中所引用的观念是吻合的．我們也看到，即使 E' 等于費米能量 E_F 时，(17-35) 仍为有限；这是屏蔽势能所引起的一种結果．另外一个有意义的量为原电子在每单位路程上的能量損失．在一級近似上，此量由貝特型定律給定，

$$-\frac{dE_p}{dx} \simeq \frac{\pi Ne^4}{E_p}\log\left(\frac{E_p}{eE_\lambda}\right) \qquad (17\text{-}36)$$

此处在对数中的因子 e 是自然对数的基底．因为对数随 E_p 而緩慢改变，显然，至少在不太大的 E_p 間隔內惠丁通定律为一好的近似．

在絕緣体中产生次級电子 在絕緣体和本征半导体中，是通过把电子从滿带中激发而产生次級电子的．在此处所牽涉到的情况比在金属中要困难多了，其理由如下．首先，若我們对传导电子假定一索莫非模型，我們便知道占据态的能量值及波矢量．另一方面，对滿带而言，能量与动量之間的关系不是簡单地由 $E = \hbar^2k^2/2m$ 給定，而是較复杂的．更进一步，对于滿带中的电子而言，关于在布洛赫函数中出现的 $u_k(r)$ 函数我們一无所知，但对金属中的传导电子而言，把 $u_k(r)$ 当作一常数則为一好的近似．所以，关于 (17-31) 中的 $|I|^2$ 值，也即是关于在絕緣体和半导体中所产生的次級电子的能量分布我們具有很少的知識或者一无所知．关于一般的理論可以参考文献[23]．也許値得提及的是：关于原电子能量的損失仍然得到形式如 (17-36) 的定律，即是，单位路程上的能量損失比例于 $E_p^{-1}\log(E_p/E_0)$，此处 E_0 为一种激活能；因为只有高能量的原电子才能把較深的电子能級激发，故激活能随原电子的

23) 参看，例如，A. J. Dekker and A. van der Ziel, *Phys. Rev.*, **86**, 755 (1952).

能量而改变.

17-8. 在逸出机制中需要考虑的相互作用；决定高产额和低产额的因素

我們在前面已經提到过，用一种簡单的指数定律来描写逸出机制是不能令人满意的，因为它沒有說明决定逸出几率的实际过程的本质. 不过，以我们知道的关于电子在晶体中的行为的知識为基础，近来已作了一些尝試来建立一种逸出机制的理論. 一般說来，在某深度 x 处所产生的一个具有能量 E_0 的次級电子，預期会作布朗型的运动，在这种过程中它将受到下列类型的相互作用：

（i）与晶格电子的相互作用；

（ii）与晶格振动的相互作用；

（iii）与电子陷阱的相互作用；

（iv）与被占据的施主能級（若存在这种能級时）之間的相互作用.

所以，一个次級电子的能量会逐漸減小，而且当能量一經降低到从表面逸出所要求的极小值 $E_{最小}$ 以下时，它在次級发射过程中便不再具有重要性了. 換句話說，若要一个次級电子具有不为零的逸出几率，那末它在从原点漂移到表面的期間所損失的能量就必須小于$(E_0 - E_{最小})$. 在金属中 $E_{最小} = E_F + \phi \simeq 10$ 电子伏，此处 E_F 为費米能級，ϕ 为功函数. 在絕緣体中 $E_{最小}$ 等于晶体中的电子亲合势 $\chi \simeq 1$ 电子伏.

在金属中，(i) 所指者主要是与传导电子的相互作用，并可預期实际上与温度无关. 因为晶格散射的平均自由程是与温度有关的，故可以預期次級电子发射的任何温度效应是由(ii)产生的. 不过，在金属中沒有观察到溫度的影响，說明在这种情况下，主要是(i) 决定逸出几率. 在金属中相互作用(iii) 和 (iv)是不关紧要的. 由于次級电子与金属中传导电子之間的强相互作用，以及由于在

这种碰撞中次級电子所遭受的平均能量损失相对地高，故金属中的次級电子产額一般是較小的。

在絕緣体中导带內的电子，因为密度很小，因此可以忽略。所以就 (i) 而論，只能是通过激发滿带的电子而损失能量。这种过程要求数量級为几个电子伏的能量。所以，若 E_e 为所涉及的最小激活能，对能量在E_e以下的次級电子 (i)类的相互作用是不会出現的。更进一步，因为一种良絕緣体的 E_e 一般比晶体中的电子亲合势 χ 要大得相当多，所以除开当其它类型中的任何一种相互作用将引起較高的能量损失之外，平均說来絕緣体中的次級电子是具有足够的机会从表面逸出的。暂时忽略(iii)和(iv)，于是絕緣体中的逸出机制主要决定于与晶格振动的相互作用。如将于(17-9)节中要討論的一样，这将給出一个与温度有关的产額。在(17-10)节中将扼要地討論陷阱和施主能級的可能影响。根据这些定性的評論以及如下事实，即一个具有几个电子伏的电子与晶格在一次碰撞中所损失的能量平均約为 0.1 电子伏或更小一些，显然可以預期，在絕緣体中产額将較高。这与实驗数据是吻合的。

在本征半导体如鍺和硅中，最高的滿带与导带只相隔約 1 电子伏。所以，能量 >1 电子伏的电子在把晶格电子从滿带激发到导带的过程中可能损失相当大的能量。这一点，連同 $\chi \simeq 1$ 电子伏的事实，使我們得出結論，这类物质中的次級电子产額应該相当小，应与金属中的产額属于同一数量級。这与观察是吻合的。另一方面，在鍺的产額中已观察到较小的温度效应[图(17-4)]，說明在这一点上鍺的位置是在金属与絕緣体之間。

在討論上述某些过程以前，我們可以提醒讀者注意如下的电子从固体表面逸出的一般几率公式。令 $E_{最小}$为电子沿垂直于表面方向逸出时所需要的最小能量。若电子的总能量为 E，假定速度分布是各向同性的，讀者可以容易地証明，逸出几率 $P(E)$便为

$$P(E) = 1 - \left(\frac{E_{最小}}{E}\right)^{1/2} \qquad (17\text{-}37)$$

17-9. 絕緣体中次級电子产額的温度效应

虽然根据 (17-7) 节的討論,我們已相当好地掌握了金属中的次級电子产生問題,但是,由于次級电子与传导电子之間的相互作用, 金属中的逸出問題仍是較复杂的[24]. 絕緣体中的情况刚好相反. 产生次級电子的理論太一般,对具体情况給不出定量的結果,但可以利用相当簡单的概念討論逸出机制的某些方面. 所以我們将在此討論絕緣体的逸出机制, 特别是温度对次級电子产額的影响[25]. 首先,将計算温度对次級电子射程的影响,然后据此预测温度将如何影响次級电子的产額.

为簡单計,让我暂且只考虑那些在产生时起始能量为 E_0 的次級电子,并且假定次級电子只与晶格振动起作用,即忽略陷阱和施主能級. 根据电子与晶格振动相互作用的理論可以断定, 一个具有几个电子伏的电子, 在每次碰撞中的平均能量损失只是温度的函数,与电子的能量无关[26]. 用 $\alpha(T)$ 来代表每次碰撞中的平均能量损失, 一个次級电子的能量与从产生以后它所遭受的碰撞数 N 的函数关系由下式給定:

$$E(N) = E_0 - N\alpha(T) \tag{17-38}$$

同时,能量为几个电子伏的电子与晶格振动碰撞的平均自由路程,将比例于能量乘以一个温度的函数. 于是我們可以把平均自由程写作

$$\lambda(E, T) = \lambda_0 E f(T) \tag{17-39}$$

此处 λ_0 为一常数. 根据 (17-38) 能量按綫性方式随 N 而减小, 于是 λ 也是一样. 同时,在前节中我們已看到,电子在逸出时必定要具有某种最小能量 $E_{最小}$. 所以,一个次級电子的"寿命",为一最大的碰撞数 N_m 所限制,使得

---

24) 关于这个问题的讨论,参看 P. A. Wolff, *Phys. Rev.*, **95**, 56 (1954).

25) A. J. Dekker, *Phys. Rev.*, **94**, 1179 (1954).

26) 参看,例如,F. Seitz, *Phys. Rev.*, **73**, 549 (1948); **76**, 1376 (1949).

$$N_m\alpha(T) = E_0 - E_{最小} \qquad (17\text{-}40)$$

若把次級电子的运动当作是一維的布朗型运动，一个次級电子在 N_m 次碰撞的“寿命”中，其平均平方位移則由下式决定，

$$\langle x^2\rangle_{平均} = N_m\langle\lambda^2\rangle_{平均} = N_m\lambda_0^2[f(T)]^2\langle E^2\rangle_{平均} \qquad (17\text{-}41)$$

此处必須对 N_m 次碰撞平均. 同时，根据(17-38)我們可以写出

$$\langle E^2\rangle_{平均} = E_0^2 + \alpha^2\langle N^2\rangle_{平均} - 2\alpha E_0\langle N\rangle_{平均}$$

N 的平均值就是 $N_m/2$，若我們同时假定 $N_m \gg 1$，在这种情况下則

$$\langle N^2\rangle_{平均} = \int_0^{N_m}\frac{N^2dN}{N_m} = \frac{1}{3}N_m^2$$

利用(17-40)，我們可以很容易地証明，$\langle E^2\rangle_{平均}$与温度无关，只是由常数 E_0 和 $E_{最小}$ 决定. 所以平均平方位移与温度的关系可以表示为

$$\langle x^2\rangle_{平均} = 常数\ N_m[f(T)]^2 = 常数\ \frac{[f(T)]^2}{\alpha(T)} \qquad (17\text{-}42)$$

显然，可以把这个式子的平方根当作为次級电子射程的量度. 虽然这种射程随 E_0 值增加而增加，对于任意給定的 E_0 值它与温度的关系显然是由(17-42)所决定的. 現在让我們考虑原电子能量大的情况，即次級电子的射程比原电子的射程大得多的情况. 根据 17-3 节的討論可以断定，在这种情况下，在深度等于次級电子射程的范围內，次級电子的产量几乎为一常数. 所以，在一級近似中我們預期，次級电子产額与次級电子的射程成比例. 于是在两个不同温度 T_1 和 T_2 处，产額之比将由下式給定，

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} \simeq \frac{f(T_1)}{f(T_2)}\left[\frac{\alpha(T_2)}{\alpha(T_1)}\right]^{1/2} 若\ x_p \gg x_S \qquad (17\text{-}43)$$

在离子晶体中，晶格散射的自由程为[25]

$$\lambda = \frac{\lambda_0 E}{(2n_\nu + 1)}\ 或\ f(T) = \frac{1}{(2n_\nu + 1)} \qquad (17\text{-}44)$$

此处 $n_\nu = [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1}$，$\nu$ 为晶格光学支縱向振动的频率. 并且，一个次級电子在每次碰撞中所遭受到的平均能量损失

为

$$\alpha(T) = -\frac{dE}{dx}\lambda = \frac{h\nu}{2n_\nu + 1} \qquad (17\text{-}45)$$

所以在离子晶体中,可以将表达式(17-43)写作如下的形式

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} \simeq \left[\frac{2n_{\nu_2}+1}{2n_{\nu_1}+1}\right]^{1/2} \text{若 } x_p \gg x_s \qquad (17\text{-}46)$$

曾經用这个結果解释氧化鎂单晶中产額的改变与温度的关系[25]. 对 $T_1 = 1013°K$ 和 $T_2 = 298°K$, 当原电子能量在 2 千电子伏以上时,約翰孙和馬凱观察到一个平均比值 $\delta_1/\delta_2 = 0.78$[5]. 現在,根据光吸收的測量可以断定,在 MgO 中 $h\nu = 1300k$[25]. 利用这个值并根据 (17-46) 我們得到上述比值 $\delta_1/\delta_2 = 0.76$,与实驗值吻合甚好. 所以上面所用的这个簡单模型, 看来似乎可以滿意地解释 MgO 中的温度效应. 对于非极化晶体, 可以从 (17-43) 出发进行类似的計算. 不过沒有可用的实驗数据来对理論作进一步的核对. 可以指出的是, 一种根据玻耳兹曼輸运方程的更为一般的理論[27],将推出与此处所得者相同的結果.

必須着重指出的是, 当温度上升时, 次級电子在每次碰撞中所遭受的平均能量損失將減小. 例如,在 MgO 中,

$\alpha(298°K) = 0.108$ 电子伏 $\quad \alpha(1013°K) = 0.063$ 电子伏

所以, 产額随温度增加而減少, 是由于平均自由程減小了以及次級电子的路程卷曲了所引起的結果. 事实上, 若次級电子是沿着直綫向表面运动,就不会有温度效应,因为对于能量为几个电子伏的电子, dE/dx 是与温度无关的 (热激发电子的情况就不是这样).

当原电子能量低时,即在相当于产額曲綫的上升部分处,温度对产額的影响是非常微弱的, 因为此时大多数的次級电子是在靠近表面处产生的, 由于散射所产生的能量損失变得就不是那样重

27) A. J. Dekker, *Physica*, **21**, 29 (1955).

要了.

17-10. 絕緣体中施主能級对次級电子产額的可能影响

可以提出这样的問題，在絕緣体中引入施主能級是否可能使次級电子产額增加.就原則上講，这类施主能級可以影响次級电子的产生及次級电子的逸出机制.让我們首先考慮某种浓度的施主能級对逸出机制的可能影响.定性說来，我們可以作这样的推論：次級电子在达到表面的道路上可以使施主电离，于是产生电子倍增，次級电子产額也就增加了.不过，定量說来，除开接近表面的施主能級密度非常高以外，发生这种过程的几率似乎是非常小的.其理由如下.在前节中我們已看到，由于与晶格振动起作用的結果，次級电子将逐漸慢下来.所以，只是当一个次級电子与缺陷的相互作用是发生在这样一段时間以內，即将它減慢到逸出所要求的最低能量 $E_{最小}$ 时所需要的期間以內，逸出机制才受到缺陷的影响.于是，考虑一个起始能量为 $E_0=6$ 电子伏的次級电子，并令 $E_{最小}\approx 1$ 电子伏.若这个次級电子在每次与晶格碰撞时平均損失能量 0.05 电子伏，则它在減慢过程中的寿命将包括約 100 次的碰撞.例如，若散射的平均自由程为 10 埃，则这个次級电子在其寿命期間所走过的实际路程将近似为 1000 埃.若每立方厘米有 10^{18} 个施主；若 σ 为一个施主被一个次級电子电离的截面，則为了在产額中获得一个可測量的改变，其截面的最小値的数量級就必須为 10^{-14} 厘米^2.虽然这样的截面不是不可能的，但它們的确是非常大的，看来要在逸出机制中产生可观察到的效应，就要求有相当高的施主浓度.类似的論証也适用于別种晶格缺陷.

关于在絕緣体中施主能級对产生次級电子的可能影响，可作如下的說明.首先，与晶格中的主体原子比較施主浓度总是很小的.所以，由于入射原电子与施主能級之間的相互作用引起的次級电子产量的任何增加看来都将是很小的.另一方面，入射原电子大概会在其軌迹中产生相当多的激子；如在 15-9 节中討論的光

电效应的情况一样，这些激子将在晶体中扩散，最后，将通过使一个施主电子激发而給出它們的能量．由于激子把施主电离的結果，次級电子发射可能增強，对此，作者曾經作过討論[28]．

参考文献

H. Bruining, *Physics and Applications of Secondary Electron Emission*, McGraw-Hill, New York, 1954.

O. Hachenberg and W. Brauer, *Fortschr. Physik*, **1**, 439 (1954).

K. G. McKay, *Advances in Electronics*, **1**, 66 (1948).

R. Kollath, *Encyclopedia of Physics*, Springer, Berlin, Vol. **21**,232—291 (1956).

L. R. Koller, *Gen. Elec. Rev.*, **51**, 33, 50 (1948).

D. A. Wright, *Semi-Conductors*, Methuen, London, 1950, 第五章.

习　　题

17-1．原电子的"射程"会比次级电子的小，乍眼看来这似乎是很奇怪的，因为前者的能量总是比后者的能量大．根据在次级电子发射理论中所用的 x_p 和 x_s 的定义，试说明这种困难实际上不存在的理由．

17-2．在惠丁通定律(17-2)中，假定 $A = 10^{12}$ 伏²厘米⁻¹，对500，2000和5000 电子伏的原电子计算穿透深度．

17-3．根据方程(17-36)，假定 $N = 10^{22}$ 厘米⁻³ 以及 $E_i = 40$ 电子伏，就 $E_p = 200$ 电子伏到 500 电子伏的范围，将 dE_p/dx 对 E_p 作图．在原电子的高能量范围，以惠丁通定律作近似，将这样得到的 A 值与特累里尔［H. M. Terrill, *Phys. Rev.*, **22**, 161 (1922)］所给者作比较．

17-4．对(17-12)给出一个完全的証明，补足在 17-3 节中所省略掉的步骤．

17-5．说明当入射线与法线的夹角增大时，为什么在图 17-8 中与最大产额相当的原电子能量向较大值移动．

17-6．証明方程(17-18)．

17-7．推証逸出几率的方程(17-37)；注意，这个方程与巴鲁迪理论中的结论是完全相同的，一个电子在表面上的逸出几率为$(\mu - \mu_0)/\mu$．

---

28) A. J. Dekker, *Physica*, **22**, 361 (1956).

17-8．假定在 MgO 中一个能量为 5 电子伏的次级电子，被晶格振动减慢到 2 电子伏，计算室温时的平均平方位移。采用德克尔 [J. Dekker, *Phys. Rev.*, **94**, 179 (1954)] 所给的平均自由程数据。对 600°K 的温度作同样的计算。

17-9．采用德克尔[A. J. Dekker, *loc. cit.*]的数据，对 MgO 中能量为 4 电子伏的电子计算其扩散系数。据此，并利用爱因斯坦关系计算这种电子的迁移率。

17-10．根据杨[J. R. Young, *Phys. Rev.*, **103**, 292 (1956)] 最近所作的测量，在 Al_2O_3 中一直到 5 千电子伏的原电子的射程由 $R = 0.0115^{1.35}$ 给定，此处 R 的单位为毫克厘米$^{-2}$，而 E 的单位为千电子伏。对 1 千电子伏的电子计算其穿透深度。证明 $-dE/dx$ 比例于 $E^{-0.35}$；将此结果与惠丁通定律比较。根据这些新的发展，为简单计并假定原电子的射程比例于 $E_p{}^{4/3}$，对次级电子发射推出一个简单的理论。

第十八章　逆磁性与顺磁性

18-1. 引　論

将固体的磁性分成下面三类是方便的:

(i) 逆磁性;

(ii) 順磁性;

(iii) 鉄磁性、反鉄磁性、亚鉄磁性.

在本章中我們将考虑在靜态外場作用下固体的逆磁及順磁性質; 在下章中将討論相当于第(iii)类的性質. 在第二十章中将討論与外加交变磁場的頻率有关的某些磁性.

若把一种物質放在磁場 $\boldsymbol{H}$ 中, 在每单位体积內便会产生一磁矩 $\boldsymbol{M}$; $\boldsymbol{M}$ 称为磁化強度. 在各向同性物質中, $\boldsymbol{M}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 为两个平行的矢量, 于是由

$$\boldsymbol{M}=\chi \boldsymbol{H} \tag{18-1}$$

所定义的磁化率 χ 便是一个标量. 在各向异性的物質中, χ 为一张量. 在 $\boldsymbol{M}$ 是指一个克分子而言的情况中, 我們可以引入克分子磁化率 χ_m. 所有原子和离子都对总磁化率作出一种逆磁的貢献, 这是由于外場在原子中产生的感应磁矩所引起的結果; 但这种逆磁性可能被别的磁性所遮盖. 就此方面而論, 逆磁性可以与由电場所引起的电子的极化作比較. 两者都基本上与温度无关. 不过, 存在着一个基本的差别: 在电学的情形里, 感生矩是在外場的方向上, 所以引起一个正的极化率; 在磁学的情形里, 感生矩則产生一个負的磁化率.

要有永久磁偶极矩存在才能产生順磁性, 故順磁磁化率与和永久电偶极矩相联系的取向极化率类似, 在这两种情况中电极化率和磁化率都为正而且与温度有关. 上述(iii)类的磁性, 也要求

有永久磁偶极矩存在，而且要求偶极矩之間有較強的相互作用。这类磁性是一种"合作的"性質；在鉄电体中以及在合金的有序-无序轉变中碰到过含义相同的合作性質。

可以用

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{H} + 4\pi\boldsymbol{M} = \mu\boldsymbol{H} \tag{18-2}$$

来作磁感应強度 $\boldsymbol{B}$ 的定义，此处 μ 称为磁导率；不要把它与下面要用同一符号来代表的一个原子的磁偶极矩混淆. 除开特别声明外，我們将假定 $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{M}$, 和 $\boldsymbol{B}$ 是互相平行的矢量，所以 μ 为一标量. 对順磁及逆磁物質而言,除非臨近飽和状态外(参看下面),磁导率为一常数. 对于(iii)中提到的磁性，$\boldsymbol{B}$ 与 $\boldsymbol{H}$ 之間的关系要复杂得多,并且显示出滞廻現象,在第十九章里将对此作进一步的討論。

从(18-1)和(18-2)可以得到

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \tag{18-3}$$

若 χ 代表每单位体积內的电偶极矩与外加电場之比，这个关系便与介电常数 ϵ 的表达式类似.

可以方便地把一个偶极子 $\boldsymbol{\mu}$ 在磁場 $\boldsymbol{H}$ 里的势能归一化,使得

$$E_{势} = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H} \tag{18-4}$$

关于物質在磁場里的势能[1] 及其在实驗測定磁化率中的重要性[2],我們提醒讀者注意,若在气体的"正常"的热力学公式中把*

压力 p 換成 M,

体积 V 換成 H,

便能获得适用于磁化物質的热力学公式. 所以，对于一个絕热过

---

1) 关于能量关系的討论,参看 E. A. Guggenheim, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A155**, 49 (1936).

2) 关于实验方法，参看 L. F. Bates, *Modern Magnetism*, 3d ed., Cambridge, London, 1951; 同时参看 P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience, New York, 1943.

* 关于这种代換的说明，可参看 C. Kittel, *Elementary Statistical Physics*, Wiley & Sons, New York, 1958, pp. 77—80. ——译者注

程,当作用于物质的磁場从零变到H时,每单位体积中的能量改变便由下式給定.

$$\int dE=-\int_0^H MdH=-\int_0^H \chi HdH=-\frac{1}{2}\chi H^2 \quad (18\text{-}5)$$

18-2. 永久磁偶极子的起源

如安培假設所述,磁偶极子起源于电流的流动. 例如,根据电学理論人們已熟知,在一个平面内流动的一个稳定的环形电流会产生一个磁場,在远距离处,这个磁場就象是由一个磁偶极子μ所产生的一样[3]:

$$\mu=IS/c \quad (18\text{-}6)$$

此处I是电流,S是环的面积. 偶极子的方向垂直于环的平面. 让我們利用这个关系式来考虑与一个电子相联系的磁偶极矩,这个电子以r为半径画出一个圓形軌道,其角速度为ω_0. 在此情形中,环形电流为[4]$-e\omega_0/2\pi$,所以按(18-6),与电子軌道相联系的磁偶极矩为

$$\mu=-e\omega_0 r^2/2c \quad (18\text{-}7)$$

把电子的磁偶极矩同它的角动量联系起来是有意义的,在此情况中角动量为$m\omega_0 r^2$,故按(18-7)得

$$\mu=-(e/2mc)\times \text{角动量} \quad (18\text{-}8)$$

負号表示,磁偶极矩所指的方向与代表角动量的矢量相反. 在18-7节里将証明,关系式(18-8)对于电子的任何軌道都适用,但如我們在下面将看到的一样,对于电子或原子的自旋,它是不适用的.

量子数的运用[5] 关于量子数在原子理論中的运用,可在此作

3) 关于一般的证明,参看,例如, R. Becker, *Theorie der Elektrizität*, Teubner, Leipzig, 1933, Vol. 2, p. 96. 同时参看作为一个特别简单例子的习题18-1.

4) 除非特别申明,将用$-e$表示电子电荷.

5) 在 G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Dover, New York, 1944. 中可以找到一种清楚的解释.

一些評論，让讀者整理一下記忆。

(a) 主量子数 n 决定軌道的能量；它只能具有整数值 $n=1, 2, 3, \cdots$。与之相对应的电子壳层称为 $K, L, M, N, \cdots$ 壳层。

(b) 軌道的角动量决定于量子数 l，它只限于取下面的一組值

$$l=0, 1, 2, \cdots, (n-1) \tag{18-9}$$

与給定值 l 相联系的总角动量为

$$\hbar[l(l+1)]^{\frac{1}{2}} \tag{18-10}$$

与 $l=0, 1, 2, 3\cdots$ 各态相联系的电子，分别称为 $s, p, d, f, g, \cdots$ 电子。注意在 s 态的电子，其角动量总是零，故其磁矩也等于零。

(c) 沿任意一个特定的方向，例如外磁場 $\boldsymbol{H}$ 的方向，角动量的可能分量是由磁量子数 m 所决定的，此处 m 限于取下面的一組值：

$$m_l=l, (l-1), \cdots 0, \cdots -(l-1), -l \tag{18-11}$$

例如，一个 p 电子的角动量沿磁場方向的可能分量为 $\hbar$, 0, $-\hbar$。于是，沿外加磁場方向磁矩的可能分量为(参看图 18-1)

$$-e\hbar/2mc,\ 0,\ +e\hbar/2mc;$$

$e\hbar/2mc=0.927\times10^{-20}$ 尔格/奥，这个量称作玻尔磁子，用 μ_B 来代表。

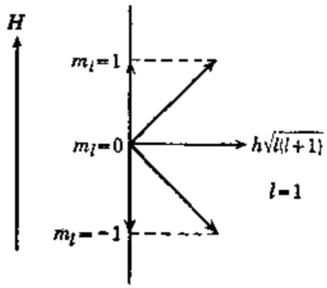


图 18-1．说明一个由量子数 $l=1$ 所定义的角动量在外磁場中的三个可能取向。

(d) 到目前为止，我們只把电子当作是具有电荷 e 及质量 m 的粒子。不过，电子本身也具有称为自旋的角动量。自旋角动量沿外場方向的可能分量为 $\pm\hbar/2$。这样便引入了自旋量子数 $s=\pm1/2$。

根据(18-8)我們将预期，电子自旋会引起一个等于半个玻尔磁子的磁矩分量。不过，必須着重指出的是，对于自旋而言，关系式(18-8)是不适用的。事实上沿外場方向自旋的磁矩分量 μ_{sz} 是由下式所給定的：

$$\mu_{sz} = g(e/2mc)(\hbar/2) \qquad (18-12)$$

此处 g 称作光譜裂距因子，或称迴轉磁比率（实际上是后者的倒数）。对于电子自旋而言，$g = 2.0023$，即是，沿外場 $\boldsymbol{H}$ 方向（或相反的方向），一个电子自旋所引起的磁矩非常接近于一个玻尔磁子。“裂距因子”一詞的来由是这样的：考虑一个沒有軌道角动量而自旋为 1/2 的电子，在磁場 $\boldsymbol{H}$ 的作用下，如图 18-2 所示，这会产生两个能級，而两能級之間的能量差为

$$\Delta E = 2|\mu_{sz}|H = g(e/2mc)\hbar H = g\mu_B H \qquad (18-13)$$

在此我們利用了(18-4)和(18-12)。所以 g 决定了原能級被分裂开的距离。

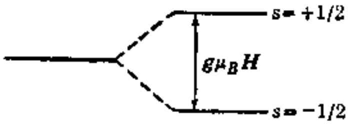


图 18-2. 说明一个自旋为 1/2 而軌道角动量为零的电子在磁場中的能級分裂。根据 (18-12)，若 $S = +\frac{1}{2}$ 则磁矩为一玻尔磁子，与外場反平行；若 $S = -\frac{1}{2}$，则与外場平行。

(e) 可以用矢量合成的方法把軌道角动量同自旋加起来得到总角动量；后者由量子数 j 所决定。所以，对于一个具有某个角动量 l 和自旋 1/2 的电子 j 可以具有值 $l \pm \frac{1}{2}$。在包含有許多电子的原子里，矢量 l 可以合成为合量 L，同时矢量 s 也可合成为合量 S。这种类型的合成称为罗素-桑德斯耦合；我們将只考虑这种耦合。然后，合量 L 和 S 又合成为原子中整个电子系統的总角动量 J。对于这种原子，其光譜裂距因子由朗德公式[6]

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \qquad (18-14)$$

給定。

洪德規律 为了預計某一給定原子中与电子系統相联系的磁偶极矩，就必須把上述考虑与泡利原理及洪德規律同时并用。按照泡利原理，在由量子数組 n, l, m_l 和 s 所决定的一个态里，只能

6) 关于推导参看 G. Herzberg, *op. cit.*, p. 109.

占有一个电子．我們让讀者去証明，这立刻会导出結論：占滿了的电子壳层不能对原子的磁矩作出貢献．所以原子里的磁矩必定起源于沒有占滿的电子壳层．在后一情形中，洪德規律說明在这类原子的基态中：

（i）电子自旋相加給出不违背泡利原理的最大可能値 S．

（ii）将軌道角动量合成起来給出与(i)不矛盾的最大值 L．

（iii）对于沒有占滿的壳层，則得：

$J = L - S$，若一个壳层被占据不到半滿，

$J = L + S$，若一个壳层被占据超过半滿．

例如，考虑 Cr^{2+} 离子，其电子組态是 $1s^2$；$2s^2$，$2p^6$；$3s^2$，$3p^6$，$3d^4$ 7)．除 $3d$ 壳层以外，所有的壳层都被占滿了，而 $3d$ 壳层有四个电子．对于 d 壳层而言，$l = 2$，所以按(18-11) m_l 会具有 $2l + 1 = 5$ 个可能值．每个值可以容納两个电子 $\left(s = \pm\frac{1}{2}\right)$，故在 $3d$ 能級的电子数最多是 10．所以，在 Cr^{2+} 离子里 $3d$ 壳层被占据不到半滿，按洪德規律(i)，得 $S = 2$．m_l 的可能値为 $+2$，$+1$，0，-1，和 -2．若在头四个値里放进四个自旋都是 $+\frac{1}{2}$ 的电子，便得 $L = 2$，此値是与自旋分布不矛盾的最大値．于是在此情况中按(iii)便得 $J = 0$．

可以用同样方法来处理别的原子或离子，从 S，L 和 J 的值，利用(18-14)和(18-12)便可算出磁矩．

原子核的磁矩 到此为止我們只提到了軌道运动和电子自旋可能对原子磁矩作出貢献．另一种貢献可以由原子核的磁矩所引起．原子核磁矩以核磁子作单位，与玻尔磁子类似，核磁子的定义为：

$$\mu_n = e\hbar/2M_pC = 5.05 \times 10^{-24} \text{ 尔格/奥} \qquad (18\text{-}15)$$

此处 M_p 代表一个质子的质量．所以核磁矩只是与电子相联系的

7) $1s^2$ 表示：两个电子在 $1s$ 态 $(n = 1,\ l = 0)$，等等．

磁矩的 $\sim 10^{-3}$. 原子核磁矩是由原子核的角动量(原子核的自旋)所引起的.

总起来說我們看到,原子的磁偶极子起源于: (a)电子的軌道运动;(b)电子自旋;(c)原子核的自旋.

18-3. 逆磁性与拉莫进动

利用电学里熟知的楞次定律, 可以很容易地說明逆磁性的基本原理. 考虑一个环形电流及与之相联系的磁場. 当我們加上外場 H 企图使被环形电流所包围的磁通量改变时,便有一感应电流产生,这种感应电流的方向是使由它所产生的磁場与外場 H 相对抗.現在假定环的电阻为零,只要还有外場存在, 感应电流也就会持續不断. 在原子里与电子运动相联系的环形电流便体现了这种情况. 在超导体中也近似地有这种情况. 所以, 原子的任何一个軌道都将对磁化率作出一种負的貢献.

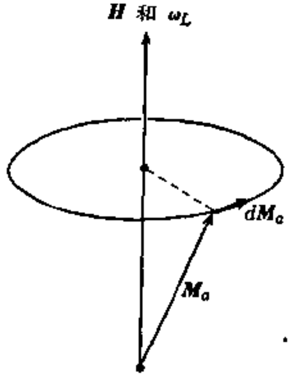


图 18-3. 由于磁場对与 $\boldsymbol{M}_a$ 相联系的磁偶极矩产生一个转矩,角动量矢量 $\boldsymbol{M}_a$ 绕磁場 $\boldsymbol{H}$ 以拉莫频率 ω_L 进动.

拉莫进动 現在让我們来定量地考虑磁場对原子里一个电子的运动的影响. 参考图 18-3, 我們将假定, 相对于磁場 $\boldsymbol{H}$ 而言, 角动量矢量 $\boldsymbol{M}_a$ 的方向是任意的. 按(18-8)磁偶极矩为

$$\boldsymbol{\mu} = -(e/2mc)\boldsymbol{M}_a \tag{18-16}$$

磁場对偶极子产生一个轉矩 $\boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{H}$, 所以, 按照牛頓力学我們可以写出

$$\left(\frac{d}{dt}\right)\boldsymbol{M}_a = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{H} = -(e/2mc)\boldsymbol{M}_a \times \boldsymbol{H} \tag{18-17}$$

这是矢量 $\boldsymbol{M}_a$ 繞 $\boldsymbol{H}$ 进动的运动方程,其角頻率为

$$\omega_L = eH/2mc \qquad (18\text{-}18)$$

此处 ω_L 称为拉莫频率．从图 18-3 可以看出情况正是这样，因为根据此图可以断定，对于一个如(18-18)型的进动，

$$d\boldsymbol{M}_a = \boldsymbol{\omega}_L \times \boldsymbol{M}_a dt = (e/2mc)\boldsymbol{H} \times \boldsymbol{M}_a$$

此式与（18-17）是一致的．我們注意到，$e/2mc = 1.40 \times 10^6$ 秒$^{-1}$·高斯$^{-1}$，所以即令外場为 10^5 高斯，拉莫频率 ω_L 也比电子在其軌道上的角频率（$\approx 10^{14}$—10^{15} 弧度秒$^{-1}$）要小得多．应該認識到的是，(18-18)的推导是以 $\boldsymbol{M}_a$ 与 $\boldsymbol{H}$ 无关的假設为基础的，即是，假定在磁場影响下軌道沒有变形．在一級近似下这是正确的．

根据上面的叙述可以断定，在外場的影响下，軌道平面不是固定的，而是在繞着 $\boldsymbol{H}$ 作进动．由于电子有电荷，进动将产生一个感应磁矩，此磁矩具有一个与 $\boldsymbol{H}$ 相反的分量．事实上，按(18-8)这个分量等于：

$$(\mu_{感})_H = -(e/2mc)m\omega_L\langle\rho\rangle^2 = -(e^2/4mc^2)H\langle\rho\rangle^2 \quad (18\text{-}19)$$

此处 $\langle\rho\rangle^2$ 是軌道半径在垂直于 $\boldsymbol{H}$ 的平面上的投影的均方值．若把这种推算推广到一种每立方厘米包含 N 个原子而每个原子又包含 Z 个电子的固体时，我們便得到逆磁磁化率，其定义为每立方厘米每高斯的感应磁矩，

$$\chi_{逆} = -NZ(e^2/6mc^2)\langle r^2\rangle \qquad (18\text{-}20)$$

这里假定了电荷在原子里的分布是球形对称的，所以 $\langle r^2\rangle = \frac{3}{2}\langle\rho\rangle^2$ 代表从各电子到原子核的距离的均方值[8]．于是逆磁磁化率主要是由原子里的电荷分布所决定．注意 χ 为負．若 $\langle r^2\rangle \approx 10^{-16}$ 厘米^2，又若 $N \approx 5 \times 10^{22}$ 厘米$^{-3}$，我們得到 $\chi \approx 10^{-7}Z \approx 10^{-6}$．

关于固体中一些离子的克分子逆磁磁化率，在表 18-1 中給出

8) 对于球形的电荷分布而言

$$\langle x^2\rangle = \langle y^2\rangle = \langle z^2\rangle;$$

而且

$$\langle r^2\rangle = \langle x^2\rangle + \langle y^2\rangle + \langle z^2\rangle \text{ 和 } \langle\rho\rangle^2 = \langle x^2\rangle + \langle y^2\rangle$$

表 18-1. 一些离子的克分子逆磁磁化率 × 10^6

Li^+	−0.7	Mg^{2+}	−4.3	F^-	−9.4
Na^+	−6.1	Ca^{2+}	−10.7	Cl^-	−24.2
K^+	−14.6	Sr^{2+}	−18.0	Br^-	−34.5
Rb^+	−22.0	Ba^{2+}	−29.0	I^-	−50.6
Cs^+	−35.0				

了它們的实驗值[9]. 应該着重說明的是,离子的磁化率在某种程度上由其环境所决定,故所列之值只是近似的. 注意 χ_M 的絕对値随每个离子中的电子数的增加而增加. 讀者可以把这个表同这些离子的电极化率(表6-1)作比較.

关于金属中自由电子的逆磁性的討論, 讀者可以参考文献[10]. 一种利用了电路理論的关于有机环分子的逆磁性的簡单的半經典理論,請参看泡林的文章[11].

18-4. 静态順磁磁化率

順磁性的經典理論　考虑一种在单位体积内包含有 N 个磁偶极子 $\boldsymbol{\mu}$ 的媒質. 假定偶极子之間的相互作用很弱, 因此一个偶极子所受到的場就等于外加場 $\boldsymbol{H}$. 在本节中我們将假定, 外場是恆定的或者非常緩慢地随时間而改变. 在經典理論里, 假定偶极子是可以自由轉动的, 所以可以完全象計算偶极子气体里的电极化强度 $\boldsymbol{P}$ 一样,計算出每单位体积内的合成磁矩 $\boldsymbol{M}$. 于是按朗之万–德拜理論(参看节 6-3),我們得到:

$$M = N\mu L(\mu H/kT) \tag{18-21}$$

此处 $L(x)$ 为朗之万函数. 只要 $\mu H \ll kT$, 此式便簡化成簡单的表达式:

---

9) G. W. Brindley and F. E. Hoare, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 268 (1937); *Proc. Phys. Soc. (London)*, **49**, 619 (1937).

10) 参看,例如, F. Seitz, *Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940, p. 583.

11) L. Pauling, *J. Chem. Phys.*, **4**, 673 (1936).

$$M \approx N\mu^2H/3kT \text{ 或 } \chi = N\mu^2/3kT \qquad (18\text{-}22)$$

注意，μ 的数量級是一个玻尔磁子 $\approx 10^{-20}$ 尔格/高斯，因此，对于 10^4 高斯的磁場，$\mu H \approx 10^{-16}$ 尔格．在室温时 $kT/3 \approx 10^{-14}$ 尔格，因此，除了在极低温度的情形，条件 $\mu H \ll kT$ 总是满足的．关系式 $\chi =$ 常数$/T$ 称为居里定律．

順磁性的量子理論 根据量子理論，一个給定原子或离子的永久磁矩，在外磁場中不是自由地、而是限制在一組有限的方向（相对于外場方向而言）上轉动．設我們考虑一种在单位体积內含有 N 个原子的媒質，每个原子的总角动量量子数为 J（由每个原子中电子系統的总軌道角动量 L 和总自旋 S 組合而成）．根据节 18-2 的討論，这使得磁矩的可能分量为

$$M_Jg\mu_B, \text{ 此处 } M_J = J, (J-1), \cdots -(J-1), -J \quad (18\text{-}23)$$

此处 M_J 是与 J 相联系的磁量子数．若一个磁偶极子沿 $\boldsymbol{H}$ 方向的分量是 $M_Jg\mu_B$，則其势能为 $-M_Jg\mu_BH$，所以，按照統計力学，磁化强度应由

$$M = N\frac{\sum_{-J}^{+J} M_Jg\mu_B \exp(M_Jg\mu_BH/kT)}{\sum_{-J}^{+J} \exp(M_Jg\mu_BH/kT)} \qquad (18\text{-}24)$$

所給定．式子右边 N 的系数是每个原子的磁矩在 $\boldsymbol{H}$ 方向上的分量的統計平均．

我們仍旧可以分两种情况来討論：

(i) $M_Jg\mu_BH/kT \ll 1$．在这种情况中，可以把(18-24)里的指数近似地写作$(1 + M_Jg\mu_BH/kT)$，求出和来，我們很容易地便得到順磁磁化率

$$\chi = M/H = Ng^2J(J+1)\mu_B^2/3kT \qquad (18\text{-}25)$$

此結果与經典結果（18-22）是全同的，因为与 J 相联系的总磁矩 μ_J 是由

$$\mu_J^2 = g^2J(J+1)\mu_B^2 \qquad (18\text{-}26)$$

所給定的,这可参看,例如,(18-10)式. 我們注意到,根据在居里定律有效的范围內对磁化率的测量,可以求出有效玻尔磁子数:

$$P_{\text{有效}} = g[J(J+1)]^{1/2} \tag{18-27}$$

(ii) 在低温和強磁場作用下,在(i)中所要求的条件可能满足不了,就必須对指数函数不取近似而进行計算(18-24). 經过一些代数运算以后便得[12]:

$$M = NgJ\mu_B B_J(x) \tag{18-28}$$

此处 $x = gJ\mu_B H/kT$, $B_J(x)$为由

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J}\coth\left[\frac{(2J+1)x}{2J}\right] - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{x}{2J}\right) \tag{18-29}$$

所定义的布里淵函数. 在物理意义上, 这个結果意味着在低温时磁化达到飽和, 卽是, 在低温时所有偶极子最后都沿H排列起来. 就这方面而論,(18-28)与朗之万公式(18-21)类似,其差別在于后者只适用于自由轉动的偶极子. 事实上,若 $J\to\infty$(无穷多个可能取向),则布里淵公式(18-28)变得和(18-21)完全一样.

从(18-25)可以估計出每立方厘米的固体的順磁磁化率的数量級. 設 $N\approx 10^{22}$,并且每一个偶极子的磁矩就是一个玻尔磁子,則得 $\chi\approx 1/300T$. 在室温时 $\chi\approx 10^{-5}$; 在 1°K 时, $\chi\approx 10^{-3}$—10^{-2}. 联系到下述可能发生的問題来看,这些数值是很重要的: 在固体的介質极化理論里必須要引入內电場, 卽是, 实际作用在一个給定原子上面的电場, 是外場及周围物質极化后所引起的場的和. 另一方面,上面在推导磁极化率时,假定在順磁固体里作用在一个偶极子上的磁場就等于外場 H. 能够这样做的理由如下: 內場的数量級由 $H+\gamma M = H(1+\gamma\chi)$ 所給定,此处 $\gamma\approx 4$. 所以,忽略內場所引起的分数誤差为 χ 的数量級; 我們在上面已經看到, 对順磁物質而言这是很小的. 在电学的情形里, 电极化率为 $P/E = (\epsilon-1)/4\pi$, 故在固体或液体里內場是不能忽略的, 因为

12) 参看,例如, L. F. Bates, *op. cit.*, p. 43.

$(\epsilon-1)$和 1 比起来不是一个很小的数。

最后应該提到的是，在低温时，磁化率里还有一部分与温度无关的順磁貢献，称之为范符累克順磁性。关于它的理論处理請参考范符累克的书：Van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, New York, 1932.

18-5. 对于順磁盐类的理論与实驗的比較

在 18-2 节里曾經指出过，順磁性要求存在只部分占满了的电子壳层。所以順磁化合物主要是那些含有过渡族元素的物质。在这些元素中，对希土族（未满 $4f$ 壳层）和鉄族（未满 $3d$ 壳层）研究得最广泛，对鈀族$(4d)$，鉑族$(5d)$和鈾族$(5f-6d)$注意得比較少。

希土族离子　用前节中概述过的理論可以很好地描写大多数希土族盐类的行为。这一点从图 18-4 里可以看出来，图中实綫代表范符累克用(18-27)式計算出来的有效玻耳磁子数；象在18-2节

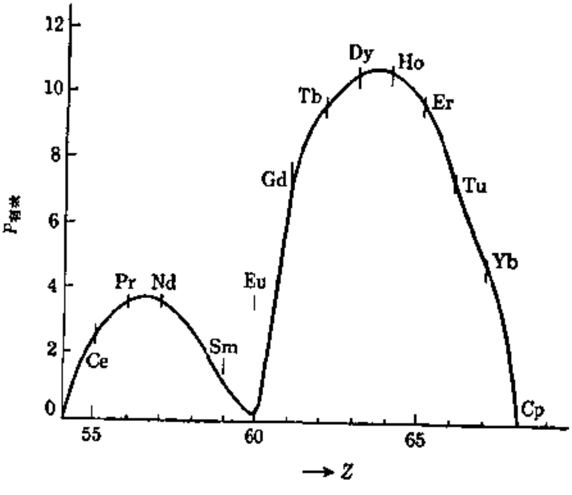


图 18-4. 正三价希土族离子的有效磁矩与电子数的函数关系，以玻尔磁子为单位。实曲线代表根据(18-27)计算出来的数据；垂直短线代表实验值的范围。[取自 Bates, *Modern Magnetism*, Cambridge, 1951, p. 148.]

里簡单講过的一样，J 和 g 値是从洪德規律和朗德公式求出来的．垂直短綫代表通过測量 χ 与温度的依賴关系(参看方程 18-25) 而得到的 $P_{有效}$ 的观測値．Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 离子显然不满足这个簡单的理論，不过范符累克和弗兰克曾經証明过[13]，如果我們考虑到这些离子中能級的特殊情况，这种差异便可以得到滿意的解釋．

鉄族离子 若我們根据表达式(18-27)計算鉄族离子的有效玻尔磁子数，其結果与按居里定律得到的实驗値是根本不符合的．这点可以从图 18-5 看出来，图中垂直短綫代表实驗値，虛綫代表式(18-27)．不过，如果我們假設只有电子自旋才对磁化强度有貢献，即是，我們把(18-27)用

$$P_{有效} = 2[S(S+1)]^{1/2} \qquad (18\text{-}30)$$

来代替，我們便得到与实驗(在图 18-5 里的实曲綫)十分一致的結果．所以鉄族离子的行为就好象軌道磁矩不作任何貢献一样．在这种情况下我們說軌道角动量被冻結了．冻結不一定是完全的，有可能是部分的．斯通訥对稀土族和鉄族在这方面的不同行为提出了如下的解釋[14]：在固态中，順磁离子是处在邻近逆磁离子所产生的强电場的作用下，在鉄族里，順磁的 $3d$ 电子是最外层的电子，因而完全曝露在晶場的作用下，于是，軌道运动便被禁錮在其近邻的場里，不能在外磁場作用

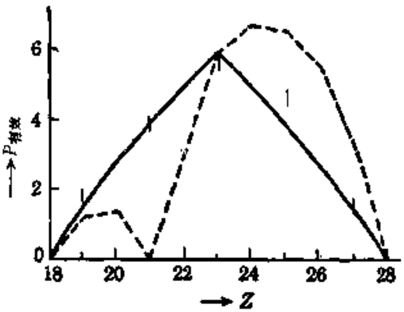


图 18-5. 鉄族离子的有效磁矩与离子中电子数 Z 的函数关系，以波尔磁子为单位．虛线代表从(18-27)计算出来的数値，实曲线代表从"只有自旋"的公式(18-30)计算出来的数值．垂直短线代表实验值的范围．[取自 Bates, *Modern Magnetism*, Cambridge, 1951, p. 152]

---

13) A. Frank, *Phys. Rev.*, **39**, 119 (1932).

14) E. C. Stoner, *Phil. Mag.*, **8**, 250 (1929).

下改变方向了[15]；而电子自旋与靜电場沒有直接的相互作用，所以可以在外磁場的作用下自由取向．另一方面，在希土族中，順磁的 $4f$ 电子是处在离子內部比較深的地方，因为外面的电子占据了 $5s$ 和 $5p$ 能級．由于 $4f$ 电子受到免于晶場影响的屏蔽作用，使得 $4f$ 电子的軌道实际上与在自由离子里的一样．

关于鉄族盐类中軌道角动量被冻結的观念，通过对单晶中磁化率各向异性的研究得到了进一步的实驗証明．晶場使軌道在某些特殊方向上发生变形，于是与这些軌道相联系的磁場也就有了方向性，自旋磁矩是沿着外場和与軌道相联系的磁場的合成方向取向的，所以便产生了各向异性．

关于表达式(18-28)，或許应当指出的是，利用布里淵函数可以精确地描述在低温时观察到的飽和效应[16]；自然，对于鉄族盐类，在(18-28)式里必須用 S 而不是用 J．

18-6. 原子核的順磁性

在 18-2 节末提到过，原子核的磁矩只是与电子相联系的磁矩的 $\sim 10^{-3}$，所以，在順磁物質里，靜态原子核的順磁性便被电子的順磁性遮盖了．不过，在固体氫里观察到了原子核的順磁性[17]，就氫原子的电子系統說来，它应該是逆磁性的．从这些測量中所获得的磁矩，与熟知的質子的磁矩 2.793 核磁子是一致的．目前主要是依靠核磁共振方法来测定原子核的磁矩，这将在第二十章里討論．

18-7. 电子在磁場里的哈密頓量

我們从表示一个运动的电子在电場与磁場共同作用下所受的

15) J. H. Van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, New York, 1932, p. 287.

16) 参看，例如，W. E. Henry, *Phys. Rev.*, **88**, 559 (1952).

17) B. Lasarew and L. Schubnikow, *Phys. Z. Sowjetunion*, **11**, 445 (1937).

洛伦兹力的方程

$$\boldsymbol{F} = -e\boldsymbol{E} - (e/c)\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{H} \tag{18-31}$$

出发，用一种与前面略有不同的角度来考虑順磁性及逆磁性間題，是有一定意义的。在本节中将忽略电子的自旋。利用关系式 $\boldsymbol{H} = \text{curl } \boldsymbol{A}$ 引入矢势 $\boldsymbol{A}$，可以証明，(18-31)与下面总能量的表达式(哈密頓量)是等价的[18]：

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + V \tag{18-32}$$

此处 V 为势能。于是，如果我們取

$$A_x = -\frac{1}{2}yH, \ A_y = \frac{1}{2}xH, \ A_z = 0$$

这时 $H_x = H_y = 0$ 及 $H = H_z$。所以，对于一个沿 z 方向的磁場，(18-32)就变成

$$\begin{aligned}\mathscr{H} = p^2/2m + (e/2mc)H(xp_y - yp_x) + \\ + (e^2/8mc^2)H^2(y^2 + x^2) + V\end{aligned} \tag{18-33}$$

由此我們可得两个重要的結論。第一，若将电子的运动与一个永久磁偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$ 联系起来，則按照(18-4)，这将在哈密頓量里引入一項 $-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H} = -\mu_z H$。所以，可以使右边的第二項等于 $-\mu_z H$，因此

$$\mu_z = -(e/2mc)(xp_y - yp_x) \tag{18-34}$$

不过，根据角动量的定义

$$\boldsymbol{M}_a = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} \tag{18-35}$$

可知(18-34)是与角动量的 z 分量

$$xp_y - yp_x = (M_a)_z \tag{18-36}$$

相联系的。所以，用一般的方式直接从哈密頓量得到了永久偶极矩与軌道角动量之間的关系式(18-8)。

18) 参看，例如，F. Seitz, *The Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940, p. 214；或者 N. F. Mott and I. N. Sneddon, *Wavemechanics and its Applications*, Oxford, New York, 1948, p. 39.

第二,让我們考慮表达式(18-33)里的含 H^2 的一項. 假若我們对于单位体积内含有N个原子而每个原子又含有Z个电子的物質已写出其电子的哈密頓量,则含 H^2 的一項应該是

$$N(e^2/8mc^2)H^2\sum_{i=1}^{Z}(x_i^2+y_i^2)=NZ(e^2/8mc^2)H^2\langle\rho^2\rangle \quad (18-37)$$

此处 $\langle\rho^2\rangle$ 代表軌道半徑在垂直于 $\boldsymbol{H}$ 的平面上投影的方均值. 現在,如果磁場在物質里感应一个偶极矩,与此对应的能量項应該是H的二次函数,所以可以把(18-37)当作是与固体逆磁性相联系的能量項. 比較(18-37)和(18-5)便得:

$$\chi_{逆}=-NZ(e^2/4mc^2)\langle\rho^2\rangle=-NZ(e^2/6mc^2)\langle r^2\rangle$$

此处 $\langle r^2\rangle$ 代表各电子对于原子核的距离的方均值. 我們看到,此結果与(18-20)完全一样.

18-8. 絕热退磁原理[19]

由于絕热退磁在获得低于 1°K 的温度中的重要性,我們可以簡单地介紹一下絕热退磁的原理. 在这个过程中的工作物質为顺磁盐,在图 18-6 里設曲綫 OAB 表示在沒有外磁場时这个系統的熵与T的函数关系. 現在假設在温度 T_B 下以等温方式(与周围热庫的热接触很好)加上外磁場 $\boldsymbol{H}$. 因为磁偶极子傾向于在与外場平行的方向上排列起来,自旋系統变得更为有序,所以熵减小了,例如,从B减小到C. 現在如果把样品与其环境隔絕,并撤去磁場,

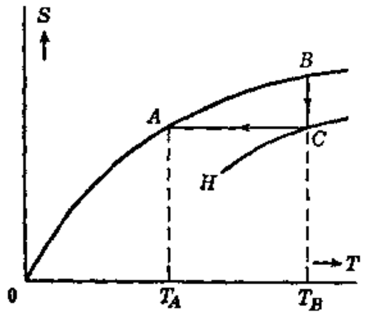


图 18-6. 曲线 OAB 和 HC 分别代表沒有和有磁場时熵与T的关系. BC 和 CA 是在利用绝热退磁的冷却过程中开始的两个步驟.

19) P. Debye, *Ann. Physik*, **81**, 1154 (1926)和 W. F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1864 (1927) 首先建议了这种方法.

在图 18-6 里我們便沿一条絕热曲綫 ($dS = 0$) 从 C 移动到 A. 繼續采用这种步驟,便可得到低于 10^{-3} 度的絕对温度.

可以用热力学方法如下处理这个問題. 根据热力学第二定律(参看节 18-1 的評論)

$$TdS = dE + MdH = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_H dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial H}\right)_T + M\right] dH$$

因为 dS 是一全微分,由此得到:

$$\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial H}\right)_T + M\right] = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$$

这里的最后一个等式, 是从麦克斯韦关系式中的一个得来的. 对于一个等温过程(从 B 到 C),可以写出:

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \text{ 或 } S = S_{H=0} + \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \qquad (18\text{-}38)$$

按照(18-25)和(18-27),在居里定律成立的范围內我們便得

$$M = N\mu_B^2 P_{\text{有效}}^2 H/3kT$$

于是

$$S = S_{H=0} - N\mu_B^2 P_{\text{有效}}^2 H^2/6kT^2 \qquad (18\text{-}39)$$

关于这个过程更詳細的情形請文献[20].

参 考 文 献

L. F. Bates, *Modern Magnetism*, 3d ed., Cambridge, London, 1951.

P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience, New York, 1943.

E. C. Stoner, *Magnetism and Matter*, Methuen, London, 1934.

J. van den Handel, "*Paramagnetism*," *Advances in Electronics and Electron Physics*, **6**, 463 (1954).

J. H. van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, New York, 1932.

J. H. van Vleck, "Landmarks in the Theory of Magnetism," *Amer. J. Phys.* **18**, 495 (1950).

20) 参看, 例如, N. Kürti and F. Simon, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 149**, 152 (1935).

习 题

18-1．考虑一个带有电流 I 的长方形线圈． 根据垂直于一对边的均匀磁場所产生的力矩，証明这个电流相当于一个磁偶极矩 $\mu = IS/c$，此处 S 为圈的面积．对一圆形线圈作相同的计算．

18-2．考虑一个电子在一个原子核电荷 Ze 的作用下，在半径为 r 的圆形軌道上运动． 根据平衡条件算出其角频率 ω_0．沿垂直于軌道的方向加一磁場 H，并假定在一级近似上 r 保持不变，証明当拉莫频率 $\omega_L \ll \omega_0$ 时，新的角频率是

$$\omega = \pm\omega_0 + eH/2mc = \pm\omega_0 + \omega_L$$

18-3．討论作为测量固体靜态磁化的工具的高伊天平（参看， L. F. Bates 或 P. W. Selwood, op. cit.）．

18-4．根据限制量子数的规则証明，一个原子中的 K，L 和 M 壳层最多可以分別容納 2，8 和 18 个电子．

18-5．考虑一个旋转的球形壳，在其表面上均匀地分布着电荷 e 和质量 m．証明磁矩与角动量之比是 $e/2mc$（即是，g 因子为 1）．

18-6．考虑在外磁場 H 中有一个具有 N 个电子自旋的系統．若 $H = 10^4$ 高斯和 $T = 300°K$，计算取向平行于外場的过剩自旋数．在液态氦温度作相同的计算．

18-7．假定金属中的电子是自由的，討论传导电子的逆磁性．（参看例如，F. Seitz, *Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940, p. 583.）

18-8．考虑在磁場 H 中一个含有 N 个无相互作用的 1/2 自旋的系統；系統与温度为 T 的热库平衡． 利用平行取向的过剩自旋数 n 对这个系统写出自由能 F 的公式，此处 n 为暂时未定的量．根据 F 必须为最小的事实，重新推証表示这个系統的磁化率的适当公式．

18-9．若 C_H 和 C_M 分別代表在常外場和常磁化强度时的比热，对于服从居里定律 $M = CH/T$ 的物质，根据热力学証明

$$C_H - C_M = CH^2/T^2$$

18-10．若在磁場 H 中有一磁性物质的球体．若 H 突然增加了 ΔH，若球体所吸收的能量未能漏掉，証明温度的增加是由

$$\Delta T = -\frac{T}{C_H}\left(\frac{\partial M(H,T)}{\partial T}\right)\Delta H$$

所给定. 这就是所谓的磁热容量（magnetocaloric）效应。

18-11. 若有一束原子通过一个非均匀的磁場.若 μ_z 代表某个原子沿磁場方向的磁矩分量. 証明在这个原子上的作用力为 $F_z = \mu_z(dH/dz)$. 这个公式是斯特恩-革拉赫实验的基础，在该实验中把一个原子束分裂成为許多分开了的原子束；束数等于 μ_z 值的可能数。

第十九章　鉄磁性、反鉄磁性及亚鉄磁性

鉄　磁　性

19-1. 引　　論

与在第八章的鉄电物質里所碰到的 P 与 E 的关系中出現的現象类似，在鉄磁物質里，在磁化強度对磁場的关系中也显示出滞后效应. 虽然有相当多的鉄磁合金及氧化物，但是在元素中却只有 Fe, Ni, Co, Gd 和 Dy 具有鉄磁性(参看表19-2). 在一个被称为鉄磁居里溫度的临界溫度 θ_f 以上，自发磁化会消逝而物質变成順磁体. 当溫度高于居里溫度一定程度时，磁化率服从居里-外斯定律:

$$\chi = C/(T - \theta) \qquad (19\text{-}1)$$

此处 C 为居里常数，溫度 θ 称作順磁居里溫度，通常比 θ_f 要高几度(参看图 19-4).

鉄磁性的理論，以外斯在 1907 年所提出的下面的两个假設为核心[1].

(i) 一块具有宏观尺度的鉄磁样品，一般說来，包含着許多自发磁化了的小区域 (磁疇); 样品自发磁化的大小是由各疇的磁矩的矢量和决定的.

(ii) 在每一个磁疇里，自发磁化是由于存在着“分子場”引起的，分子場有使原子偶极子趋向平行排列的作用.

与在 8-1 节中解释 P 对 E 的电滞回綫的方式类似，可以根据这些假設来解释在磁化強度对磁場的关系里出現的滞后效应. 我們提醒讀者注意，自发磁化針对的是一个单疇，而頑磁 (当 $H = 0$

---

1) P. Weiss, *J. Phys.*, **6**, 667 (1907).

时)所涉及的是整个样品(参看 8-1 节).

作为磁滞回綫的一个特例,在图 19-1 里我們給出了硅鉄单晶

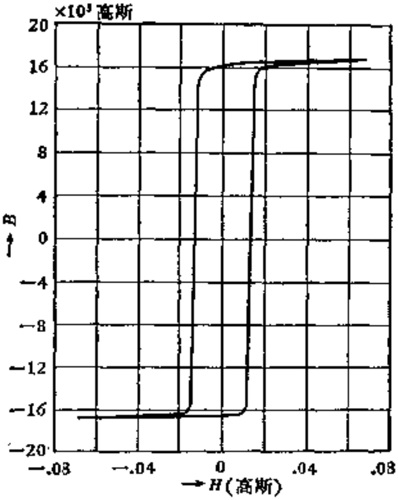


图 19-1. 硅铁单晶的磁化曲线: B 的尺度是近似的.
[取自 Williams and Shockley, 参考 2]

的磁化曲綫[2]. 我們看到,在这种特殊情况下,一个很弱的磁場(属于 10^{-2} 高斯的数量級)已足够产生磁化強度 $M = B/4\pi \approx 10^3$ 高斯. 应当提到的是,大块材料的矫頑力可能比图 19-1 中的例子要大几个数量級. 假定原子偶极子是为一个玻尔磁子的数量級($\sim 10^{-20}$ cgs 单位),我們可以很容易地証明,10^3 高斯数量級的 M 值将要求样品中所有原子的偶极子基本上都平行排列起来; 因此要求磁化強度在这个范围内达到飽和. 我們可以借助于对照将这种情况同順磁固体比較,在后一情况中,同样用 10^{-2}高斯的磁場在室温时則只能产生 $M \simeq N\mu_B^2 H/kT \simeq 10^{-6}$高斯的磁化強度, 这比鉄磁固体中的磁化強度小了 10^9倍. 注意,在上述条件下, 在順磁

2) H. J. Williams and W. Shockley, *Phys. Rev.*, **75**, 155 (1949).

盐中，平均説来在每 10^9 个原子偶极子中只有一个会沿外場方向排列起来。

19-2. 外斯分子場

自发磁化意味着在一个单疇中原子偶极子之間存在着合作現象，即是，在原子之間必定有某种相互作用使原子的磁偶极子有平行排列的傾向。为了能唯象地描述自发磁化，外斯假定作用于一給定的偶极子的分子場 H_m 可以写成如下的形式[3]

$$H_m = H + \gamma M, \tag{19-2}$$

此处 H 为外加場，M 为磁化強度，γ 为分子場常数或外斯常数。显然是 γM 項产生合作效应。在这节里我們对常数 γ 不作任何物理的解释，只是証明，利用如（19-2）型的內場的确能得到自发磁化、鉄磁居里点以及居里-外斯定律（19-1）。我們将采用磁化的量子理論，而不用外斯在其原作中所用的經典的朗之万理論。

考虑一种在每单位体积內包含有 N 个原子的固体，每个原子的总角动量量子数为 J（包括总軌道貢献 L 和总自旋貢献 S）。按 18-4 节的結果便可写出磁化強度为

$$M = Ng\mu_B J B_J(x) \tag{19-3}$$

对于順磁固体，此处 $x = g\mu_B HJ/kT$。对于鉄磁物質，按假設（19-2）我們就得把 H 換成 H_m，因为 H_m 是任何一个給定原子的偶极子所受到的实际作用場。所以，在此情况下

$$x = g\mu_B(H + \gamma M)J/kT \tag{19-4}$$

因为我們感兴趣的是自发磁化，令 $H = 0$，我們可以写出

$$M = xkT/\gamma g\mu_B J \tag{19-5}$$

因为 M 必須同时滿足（19-3）和（19-5），如用示意图 19-2 所說明的一样，我們可以从与上两式相对应的两条 M 对 x 曲綫的交点求出在一給定温度下的 M 值。注意，（19-5）代表一条直綫，直綫的斜率

3) 注意，在 8-3 节铁电性的偶极子理论中，假定了形式完全一样的分子場。

与 T 成比例. 从图 19-2 可以断定,当 $T < \theta_f$ 时,虽然外場 $H=0$、仍可得到一个不为零的 M 値[4]. 所以,当 $T < \theta_f$ 时,就会有自发磁化产生. 在 $T = \theta_f$ 时,由 (19-5) 所代表的直綫的斜率等于曲綫(19-3)在原点处的切綫的斜率. 于是,在 $T \geqslant \theta_f$ 时, 自发磁化便会消逝.

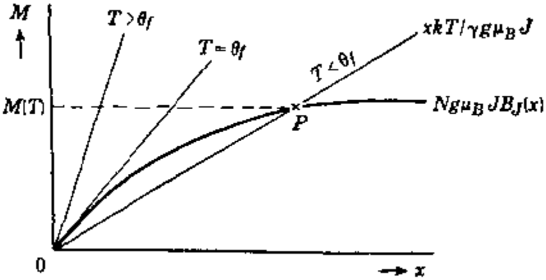


图 19-2. 在溫度 T 时求解自发磁化的方法的示意图. 交点 P 决定 $M(T)$.

显然, 在居里溫度 θ_f 和分子場常数 γ 之間必然存在着一个关系; 事实上, 我們預期 θ_f 将随 γ 增加而增加, 因为当 γ 变得較大时, 平行排列的傾向也会增大. 为了推出这个关系式, 我們利用 $x \ll 1$ 的事实 (接近于图 19-2 中的原点),把布里渊函数近似地写作

$$B_J(x) \simeq (J+1)x/3J \qquad x \ll 1 \tag{19-6}$$

于是, 曲綫 (19-3) 在原点处的切綫的斜率等于 $Ng\mu_B(J+1)/3$. 令此斜率等于曲綫(19-5)在 $T = \theta_f$ 时的斜率,我們得到

$$3k\theta_f/\gamma = Ng^2\mu_B^2 J(J+1) = N\mu^2 \tag{19-7}$$

此处 μ 是每个原子的总磁矩. 所以 θ_f 与分子場常数成比例.

让我們考慮远在鉄磁居里溫度以上的范围內的磁化率. 在此范围內, 因为沒有自发磁化, 因而只是加了外場 H 时才会出現磁

4) 虽然图 19-2 中的原点也是一个交点, 可以证明, M 值不为零的态其自由能比 $M=0$ 态者为小,即是,后者为一不稳定的态.

化. 所以若磁場足够弱远离飽和区，我們便可利用（19–6）作为 $B_J(x)$ 的近似，于是(19–3)变成

$$M = Ng\mu_B(J+1)x/3 \tag{19–8}$$

此处 x 由(19–4)給定. 把 x 代入(19–8)，解出 M/H，我們很容易地便得到居里–外斯定律

$$\chi = M/H = C/(T-\theta) \tag{19–9}$$

此处 $C = N\mu^2/3k$ 及 $\theta = \gamma N\mu^2/3k = \gamma C$. 注意，此处得到的 θ 值与从表达式(19–7)得到的 θ_f 值是一样的. 換句話說，外斯理論并不能把順磁的及鉄磁的居里温度区分开.

19–3. 外斯理論与实驗的比較

自发磁化与温度的关系　一个量子数为 J 的原子偶极子，在任何給定方向上的最大分量为 $gJ\mu_B$. 所以自发磁化的最大值为 $NgJ\mu_B$，此处 N 为单位体积內的原子数. 从(19–3)也可以推出这个結果，因为当 $x\to\infty$ 时，布里淵函数 $B_J(x)\to 1$. 按照图19–2，最大的自发磁化在 $T=0$ 时出現，于是我們将写出 $NgJ\mu_B = M(0)$. 为了以一种便利的方式描繪自发磁化对温度的依赖关系，我們把(19–3)重写作如下形式

$$M(T)/M(0) = B_J(x) \tag{19–10}$$

此处 $M(T)$ 为温度 T 时的磁化強度. 类此，可以将(19–5)写作如下的形式

$$M(T)/M(0) = xkT/\gamma Ng^2\mu_B^2J^2 = xT(J+1)/3J\theta_f, \tag{19–11}$$

此处的最后一等式是将 γ 按(19–7)代换成 θ_f 得来的. 量 $M(T)/M(0)$ 必須同时滿足于(19–10)和(19–11)；所以可以用如图19–2中所示的相交法求出. 重要的是要注意到，从(19–10)和(19–11)可以明显地看出，对于一个給定的 J 值，若把 $M(T)/M(0)$ 作为 T/θ_f 的函数作图，这种方法将給出一条普适曲綫. 在图19–3里画出了与 $J=\frac{1}{2}$, $J=1$, 及 $J=\infty$ 相当的这种曲綫；最后一种

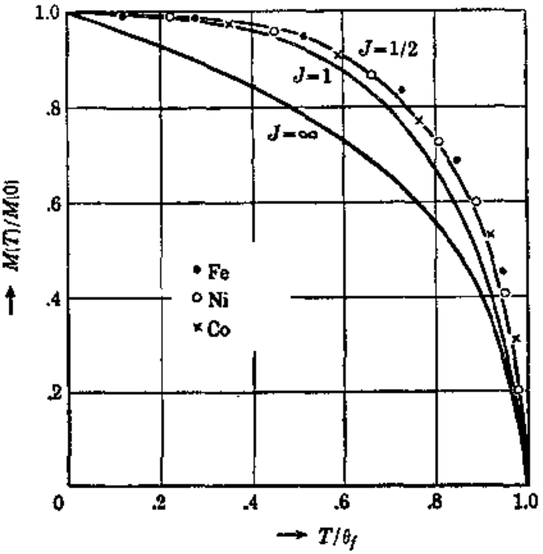


图 19-3． Fe, Ni 和 Co 的自发磁化与温度的函数关系． 对于 $J=\frac{1}{2}$，$J=1$ 和 $J=\infty$ 的曲线是根据(19-10)和(9-11)获得的．

情形相当于可以自由轉动的經典偶极子．在同一图里我們画出了 Fe, Ni, 及 Co 的实驗点． 我們观察到，$J=\frac{1}{2}$的曲綫与实驗吻合得最好，这說明磁化強度主要是与电子自旋而不是与电子的軌道角动量相联系的．迴轉磁比率实驗証实情形的确是这样[5]．在这类实驗里，我們或者使一个自由垂悬的样品的磁化強度反向而观察由此产生的轉动，或者我們轉动样品而观察由此产生的磁化強度；前者称为爱因斯坦-德哈斯方法，后者称作巴尔內特方法． 从这类实驗我們得到 g 值，卽是，磁矩对角动量之比；对于电子自旋 $g=2$，对于电子的軌道运动 $g=1$． 在表 19-1 中給出了这类实驗的結果；它們指出，磁化大部分是由于电子自旋引起的[5]．

5) 参看，例如，S. J. Barnett, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **75**, 109 (1944); G. G. Scott, *Phys. Rev.*, **82**, 542 (1951); **87**, 697 (1952).

表 19-1. 一些鉄磁体的磁机比率 g[a]

	g			g
Fe	1.93	Fe_3O_4	(磁铁矿)	1.93
Co	1.87	Cu_2MnAl	(郝斯勒合金)	2.00
Ni	1.92	78% Ni, 22% Fe	(坡莫合金)	1.91

(a) 关于原始的参考文献,参看 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 1953, p. 168.

正象在其它有序-无序現象里一样,与自发磁化随温度升高而下降的性質相联系有一种反常比热;由于篇幅限制在此不討論这个問題.

每个原子的有效玻尔磁子数 根据在 $T=0$ 时的飽和磁化強度及每单位体积內的原子数,我們能够算出每个原子的有效玻尔磁子数 $n_{有效}$. 在表 19-2 中列出了用这个方法得到的 $n_{有效}$ 值,还列出了鉄磁居里温度 θ_f,以及自发磁化強度. 我們看到,虽然每个原子的电子数都是整数,但 $n_{有效}$ 的值却都是非整数. 可以在此提醒讀者注意,在单个离子里,沒有配成对的 $3d$ 电子数是根据 $3d$ 电子的总数按如下的洪德規則确定的[6]:

$3d$ 电子的总数:	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
沒有配对的 $3d$ 电子数:	0	1	2	3	4	5	4	3	2	1	0

于是对鉄而言,在离子状态在 $3d$ 壳层有六个电子,由此我們預期鉄应具有四个玻尔磁子(五个具有向"上"的自旋,一个具有向"下"的自旋). 但是,我們从表 19-2 看到 $n_{有效}$ 等于 2.2. 如果我們甉識到,在固体里原子的能級已經展寬成能带,簡单的原子模型已不再适用,則这种差异也就不足为怪了.

所以莫特[7]和斯累特[8]以一个寬的 $4s$ 带同一个窄的 $3d$ 带的迭

6) 参看 18-2 节.
7) N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), **47**, 571 (1935).
8) J. C. Slater, *J. Appl. Phys.*, **8**, 385 (1937); 并参看 E. C. Stoner, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A 165**, 372 (1938); **A 169**, 339 (1939); 关于另外的一种解释,参看 C. Zener, *Phys. Rev.*, **81**, 440 (1951); **83**, 299 (1951); **85**, 324 (1952).

表 19-2. 饱和磁化强度，铁磁居里点，及每个原子的有效玻尔磁子数[a]. 对于混合氧化物而言，$n_{有效}$是对每个分子 $MOFe_2O_3$ 计算出来的，此处M为二价金属离子。

固 体	$M_{饱和}$(cgs)室温	$M_{饱和}$(cgs) 0°K	θ_f(°K)	$n_{有效}$ (0°K)
Fe	1707	1752	1043	2.221
Co	1400	1446	1400	1.716
Ni	485	510	631	0.606
Gd	···	1980	289	7.10
Dy	···	···	105	···
MnBi	600	675	630	3.52
Cu_2MnAl	430	(580)	603	(4.0)
Cu_2MnIn	500	(600)	506	(4.0)
MnAs	670	870	318	3.40
MnB	147	···	533	···
Mn_4N	183	···	745	0.24
MnSb	710	···	587	3.53
CrTe	240	···	336	2.39
CrO_2	···	···	···	2.07
$MnOFe_2O_3$	358	···	783	5.0
$FeOFe_2O_3$	458	···	848	4.2
$CoOFe_2O_3$	···	···	793	3.3
$NiOFe_2O_3$	240	···	863	2.3
$CuOFe_2O_3$	290	···	728	1.3
$MgOFe_2O_3$	143	···	583	1.1

(a) 根据 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 1953, p. 166.

交为基础解释了 $n_{有效}$ 的非整数值(图 10-16)。一般說来，在每一个带中平均具有的 $4s$ 和 $3d$ 电子数只是它們的总数的一个分数. 例如，鉄具有 $n_{有效}=2.2$ 的事实指出，在 $3d$ 带中有 5 个电子自旋平行，而 2.8 个反平行. 所以，在 8 个电子的总数里，平均說来有 7.8 个在 $3d$ 带而 0.2 个在 $4s$ 带.

顺磁区域 薩克斯密思和皮尔斯[9] 以及法洛特对 Fe, Co, Ni

9) W. Sucksmith and R. R. Pearce, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 167**, 189 (1938).

在居里点以上的性质作了广泛的实驗研究[10]. 按照居里-外斯定律(19-9), $1/\chi$ 对 T 的作图应給出一条直綫,它在 T 軸上的截距等于 θ. 实驗指出,除开靠居里点很近的范围以外,的确相当精确地满足了这条定律. 实际上,对于所有三种金属,在居里点附近都出現了一种向上凹的曲率,这便把鉄磁的居里温度 θ_f 同顺磁的居里温度 θ 区分开来了. 在图 19-4 里示意地把这种情形表示出来了. 为了説明这一点,我們在此用开尔文温度給出这三种金属的 θ_f 和 θ. 根据斯通訥的意见,在居里点附近所观察到的曲率,与他的以集体电子論为基础的鉄磁理論是一致的[11].

	Fe	Co	Ni
θ_f	1043	1393	631
θ	1093	1428	650

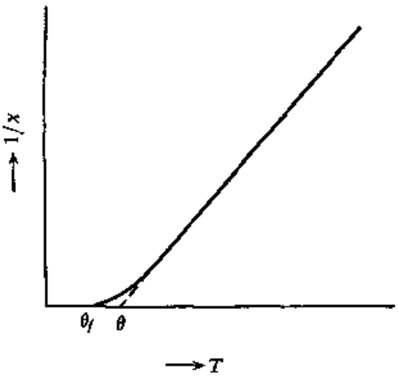


图 19-4. 鉄磁金属在居里点以上的行为的示意图;微弱的曲率給出鉄磁居里点和顺磁居里点的区别.

19-4. 外斯場的解释

根据上节所述我們可以得出結論,除开某些細节以外,用外斯場来描写观察到的現象是令人滿意的. 不过,到目前为止我們尚

10) M. Fallot, *Ann. Physik*, **10**, 291 (1938); *J. phys. radium*, **5**, 153 (1944).
11) E. C. Stoner, *Proc. Leeds Phil. Lit. Soc.*, **3**, 457 (1938).

未接触到外斯場的起源間題．我們在此处将只討論一种解释，即海森伯提出的解释；下面将提到关于别种解释的文献．

首先，对于所要求的分子場 H_m 可以作粗略估計如下．在此場中，一个給定原子偶极子的能量应当为 $k\theta$ 的数量級，即是，

$$\mu_B H_m \simeq k\theta \qquad (19\text{-}12)$$

对于 $\theta \simeq 1000°K$ 的居里温度，此式給出 $H_m \simeq 10^7$ 高斯．由此立刻可以得出結論，內場并不是由于近邻之間的一种簡单的偶极子-偶极子相互作用引起的，因为这种偶极子場将只有 $\mu_B/a^3 \simeq 10^3$ 高斯的数量級．在此可以提到的是，在鉄电物质中情况是完全不同的，因为原子的电偶极矩比磁偶极矩要大 100 倍左右[12]；所以，至少在原則上說来，鉄电体的分子場可以是由于偶极子-偶极子的相互作用引起的．我們也可以指出，在鉄磁固体中，分子場常数 $\gamma = H_m/M \simeq 10^7/10^3 \simeq 10^4$，这比我們根据簡单的偶极子-偶极子相互作用模型所予期的洛伦兹因子 $4\pi/3$ 要大几个数量級．

海森伯在 1928 年証明，可以用所謂电子之間的交換作用来解释这种大的分子場[13]．可以用氫分子为例說明这种解释的原理．用 a 和 b 表示两个原子核，用 ψ_a 和 ψ_b 代表原子波函数，用 1 和 2 代表电子．两个原子之間的相互作用势能便是，

$$V_{ab} = e^2 \left(\frac{1}{r_{ab}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} \right) \qquad (19\text{-}13)$$

所用的符号是本身明确而不需解释的．熟悉簡单的海特勒-伦敦化学束縛理論的讀者都知道，这个系統的能量可以写成

$$E = K \pm J_e \qquad (19\text{-}14)$$

此处 K 是庫伦相互作用能，与此处的討論无关，J_e 为交換积分，

$$J_e = \int \psi_a^*(1)\psi_b^*(2) V_{ab} \psi_a(2) \psi_b(1) dv_1 dv_2 \qquad (19\text{-}15)$$

在(19-14)里的正号，指的是分子中两个电子自旋反平行时的非磁

12) 一个德拜单位为 10^{-18} cgs 单位，而 $\mu_B = 0.92 \times 10^{-20}$ cgs 单位．

13) W. Heisenberg, *Z. Physik*, **49**, 619 (1928).

状态．负号則相当于两个自旋互相平行的情形，即磁性状态．从(19-14)可以明显地看出，因为当 J_e 为正时 $(K-J_e)<(K+J_e)$，所以只是此时鉄磁性状态才是稳定的．我們能够証明[14]，可以把(19-14)写成更为便利的形式，即是，

$$E = 常数 - 2J_e\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2 \tag{19-16}$$

此中包含着两个自旋的相对方向．換句話說，交换能在总能量里出現，就好象两个自旋之間存在着一种直接的耦合．不过，应該着重指出的是，交换作用基本上具有靜电性質，而自旋在能量的表达式里出現則是由于泡利不相容原理所引起的結果．

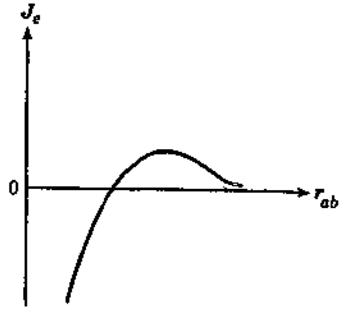


图 19-5．交换积分的行为与原子間間距的函数关系的示意图．

此后我們将利用上述結果作如下假設：对于两个原子 i 和 j 而言，在能量表达式里，由于交换作用所引起的自旋之間的有效耦合便等于一項

$$-2J_{ij}\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j \tag{19-17}$$

J_{ij} 为两个原子的交换积分．

一般說来，交换积分为負，即一般說来对非鉄磁态是有利的．但是，根据貝特的定性的分析，若与所牵涉到的电子的軌道半径相比，当原子核之間的距离 r_{ab} 相当大时，則 J_e 傾向于为正；J_e 作为 r_{ab} 的函数其行为如图 19-5 所示[15]．按照斯累特的計算，r_{ab}/r_0 之比应当比 3 大但也不能大得太多，此处 r_0 为电子的軌道半径[16]．有关这方面的一些关鍵性的数据列举如下：

14) 参看，例如，F. Seitz, *The Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940, p. 612.

15) H. Bethe, *Handbuch der Physik*, Vol. 24/2.

16) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930).

	Fe	Co	Ni	Cr	Mn	Gd
r_{ab}/r_0	3.26	3.64	3.94	2.60	2.94	3.1

注意，Cr 和 Mn 不是鉄磁体．我們在此可以提出这样一个問題，是不是可以把一种具有沒有被补償掉的自旋而本身又不是鉄磁体的元素（因为 r_{ab}/r_0 之值不利于成为鉄磁体），与另一种非鉄磁元素合成为一种化合物，使其 r_{ab}/r_0 之値适宜于产生鉄磁性．例如 MnAs 和 MnSb 为两种鉄磁体的事实說明，这种情况似乎的确是可能的；这两种化合物的晶格常数分别为 2.85 和 2.89 埃，与此相比較純 Mn 的晶格常数则是 2.58 埃． 在表 19-2 里所給出的其它合金的鉄磁性，大概可以用类似的方法来解释．在此还可以指出，可以利用加高压来改变居里点[17]．

由于交换积分的重要性，人們会想把它和外斯常数 γ 以及鉄磁居里溫度联系起来．虽然这是一个非常复杂的問題，但利用斯通訥建議的一种簡化了的步驟，可以求出 J_e 和 γ 之間的一个近似关系[18]． 我們将假定，除开最近邻之間的交換积分以外其它的交換积分都是可以忽略的，同时假定，对所有近邻对而言交换积分的値都是 J_e．按（19-17）我們便可写出一个給定原子 i 与其近邻的交换能，

$$V = -2J_e \sum_j \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j \qquad (19\text{-}18)$$

此处对原子 i 的最近邻求和．斯通訥的主要假設是，相邻自旋的瞬时值可以用其时間平均値来代替．所以，若有 z 个最近邻，则我們得

$$V = -2zJ_e(S_{xi}\langle S_{xj}\rangle + S_{yi}\langle S_{yj}\rangle + S_{zi}\langle S_{zj}\rangle) \qquad (19\text{-}19)$$

假設磁化強度M是在 z 方向上，我們便可写出

$$\langle S_{xj}\rangle = \langle S_{yj}\rangle = 0, \text{ 和 } \langle S_{zj}\rangle = M/g\mu_B N \qquad (19\text{-}20)$$

按照（19-19）和（19-20），

17) L. Patrick, *Phys. Rev.*, **93**, 384 (1954).

18) E. C. Stoner, *Magnetism and Matter*, Methuen, London, 1934, p. 358.

$$V = -2zJ_eS_{zi}M/gN\mu_B \qquad (19\text{-}21)$$

現在，这个表达式应該等于自旋 i 在外斯場 γM 里的势能，即是，

$$V = -gS_{zi}\mu_B\gamma M \qquad (19\text{-}22)$$

从最后两个方程式便可得到 γ 与 J_e 的关系如下：

$$\gamma = 2zJ_e/Ng^2\mu_B^2 \qquad (19\text{-}23)$$

利用(19-7)，我們又可得到 θ_f 和 J_e 之間的关系，

$$\theta_f = 2zJ_eS(S+1)/3k \qquad (19\text{-}24)$$

所以，对于 $z=6$ 的簡单立方晶格而言，若 $S=\frac{1}{2}$，則得

$$J_e/k\theta_f = 1/3 \qquad (19\text{-}25)$$

沃佩乔斯基[19]和 P. R. 外斯[20]（不要与 Pierre 外斯混淆）的更精細的計算，对一种簡单立方晶格給出 $J_e/k\theta_f$ 之値分别为 0.518 和 0.540.

用交換积分来計算磁化强度的另一种方法是由布洛赫引入的[21]. 他的所謂自旋波的方法，只适用于低温范围，得到的結果是

$$M(T) = M(0)[1 - A(kT/J_e)^{3/2}] \quad 若\ T \ll \theta_f \qquad (19\text{-}26)$$

此处 A 是一个数值常数，对于簡单立方晶格等于 0.1174. 上述結果称为布洛赫 $T^{3/2}$ 定律，与低温的数据吻合很好. 关于交換作用的进一步討論以及对海森伯鉄磁理論的反对意見，讀者可以参考文献[22].

19-5. 关于磁疇的定性叙述

在 19-1 节里提到过：一块鉄磁物質可以处于非磁化状态，而

---

19) W. Opechowski, *Physica*, **4**, 181 (1937); **6**, 1112 (1939).

20) P. R. Weiss, *Phys. Rev.*, **74**, 1493 (1948).

21) F. Bloch., *Z. Physik*, **61**, 206 (1930).

22) 参看在华盛顿磁学会议上 C. Kittel, C. Zener, and R. R. Heikes, J. C. Slater, E. P. Wohlfarth, and J. H. van Vleck 所写的文章, *Revs. Mod. Phys.*, **25** (1953); 同时参看 J. H. van Vleck, *Revs. Mod. Phys.*, **17**, 27 (1945).

一个很微弱的磁場便能使同一块样品达到飽和磁化，为了要解释这种現象外斯引进了磁疇的假設．每个疇都是自发磁化了的，其磁化強度与样品的温度 T 相适应．整体的磁化強度由各磁疇的矢量和給定，所以在某些情况下可以等于零；在图 19-6a 里举出了

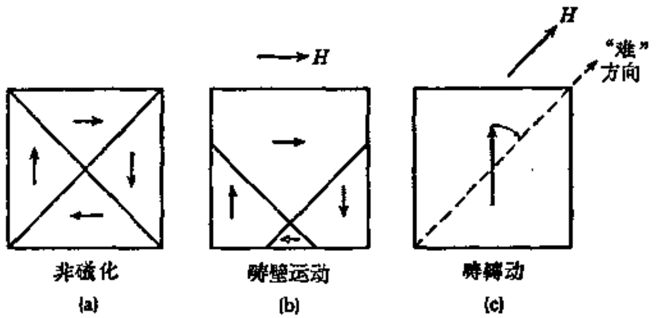


图 19-6． 磁疇结构 (a)相当于非磁化的状态；(b)代表由于疇壁运动所引起的磁化；在 (c) 中的磁化是由于磁疇矢量从"易"到"难"方向的转动所引起的（参看 19-6 节）．

一个例子．在一个样品里出現磁化，或者是由于消耗掉一个疇而使另一个疇生长，即由于疇壁的运动（图 19-6b)；或者是由于疇的轉动（图 19-6c)．在图 19-7 里举出了一个典型磁化曲綫的例子，指出了在不同范围內起主导作用的步驟．我們在此可以指出，人們原来以为，熟知的巴克豪森跳跃是由于一整个疇的轉动，又以为巴克豪森突变的大小也就是疇的大小的量度．但是，威廉姆斯和肖克莱的实驗指出，巴克豪森跳跃主要是

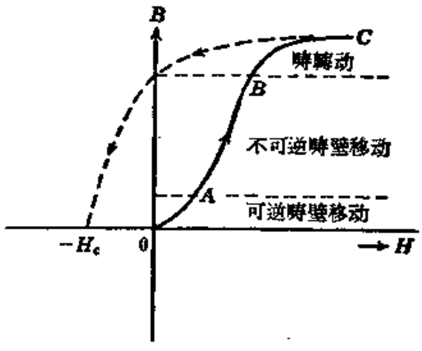


图 19-7． 纯样品的典型磁化曲线，说明在不同区域起主导作用的步驟；若磁場在 c 处反向则获得虚曲线；H_c 称作矫顽力．［取自 C. Kittel, *Revs. Mod. Phys.*, **21**, 541 (1949)］

与畴壁运动的不規則涨落相联系,而不是与畴轉动相联系的[23].

所謂的"比特粉末图"对磁畴的存在提供了最直接的实驗証明[24]. 在仔細准备好的样品表面上放置一滴有鉄磁粒子悬浮的胶体;因为在畴边界附近有很強的局部磁場,粒子便在畴边界聚集,在显微鏡下就可以观察到磁畴.

根据熱力学的一般原理,即固体的自由能 $E-TS$ 傾向于达到极小値,可以了解磁畴的物理根源. 由于鉄磁系統的高度有序性,对于我們的目的而言,除开在居里溫度附近之外,可以把含熵的項忽略,于是,通过求系統能量 E 的极小値已足够了解为什么有畴存在. 为了說明这种概念的要点,我們参考代表一个鉄磁单晶截面的图 19-8. 在(a)里是一个单畴,即是样品的磁化已达飽和. 因为在样品的两端有着自由磁极,在能量的公式里将含有与晶体之外的磁場有关的 $(1/8\pi)\int H^2dV$ 項.另一方面在如图 19-8b 里的組态中,因为場在空間所鋪开的范围小了很多,場能量便大大減小

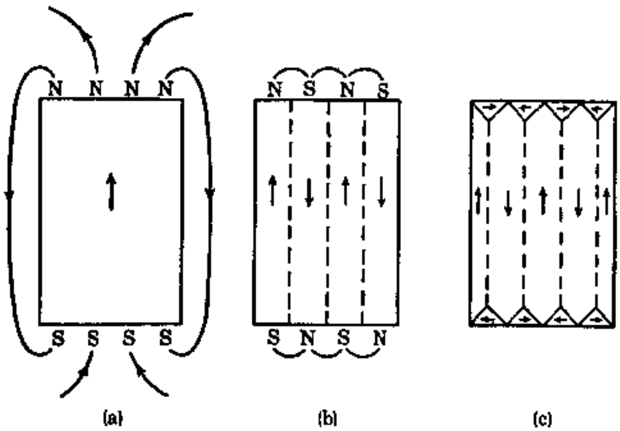


图 19-8. 畴的起源(参看教材). [取自 C. Kittel, *Revs. Mod. Phys.*, **21**, 541(1949)]

23) H. J. Williams and W. Shockley, *Phys. Rev.*, **75**, 178 (1949).
24) F. Bitter, *Phys. Rev.*, **38**, 1903 (1931).

了. 在下面我們将看到,在形成一个畴壁时需要消耗一部分能量. 所以最后达到一种具有若干个畴的平衡状态, 此时增加一个畴边界所需要的能量等于由此所引起的場能的減少. 将在19-7节里討論建立一个畴壁所牵涉到的能量.

在晶体的上下两端引入一些三角稜鏡形的畴, 便得到如图19-8c的磁畴結构,这种結构的磁場能量为零; 这种三角畴称为閉合磁畴. 注意, 在图19-8c里一个閉合畴同一个垂直畴之間的壁与两种畴内的磁化方向都是成45°角. 所以在通过这种畴壁时磁化強度的垂直分量是連續的;即是,沒有自由磁极,沒有磁場能量. 产生一个閉合畴所需要的能量主要决定于晶体的各向异性能, 即决定于鉄磁物质具有"易"及"难"的磁化方向的事实. 例如,从图19-9中所示的磁化曲綫我們可以看到, 在立方晶系的鉄中, 其易磁化方向即立方体的边[25]. 在同样也是立方晶系的鎳里,其易磁化方向則是立方体的对角綫. 在鈷中, 則晶体的六角对称軸是唯一

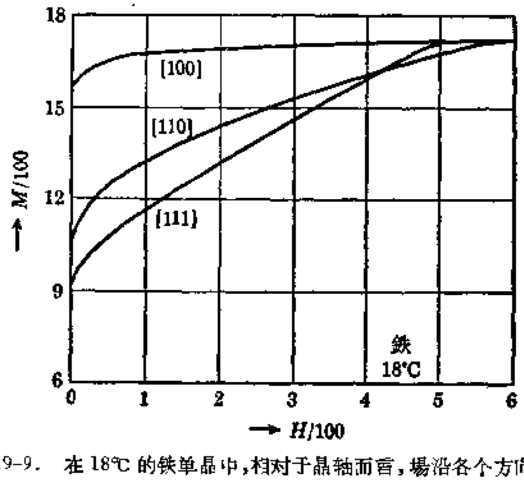


图19-9. 在18°C的鉄单晶中,相对于晶軸而言,場沿各个方向的磁化曲线. [取自 Piety, 参考25]

25) R. G. Piety, *Phys. Rev.*, **50**, 1173 (1936).

較佳的方向；所以在鈷晶体里大部分的疇都是沿六角对称軸磁化的，閉合疇就必需是沿一个难方向磁化的．而在鉄和鎳里則可能使閉合疇和主要的疇都沿易方向磁化．

总結上面討論过的概念我們可以說，磁疇結构起源于能量最小原理．显然，疇的数目及疇的結构在很大程度上与所考虑的晶体的大小和形状有关．对于某种特殊的疇結构，也可以从能量最小原理得到疇的大小．疇的体积可以在 10^{-2} 到 10^{-6} 厘米^3 之間变动．

19-6. 各向异性能

因为鉄磁晶体具有易和难的磁化方向，所以与磁化相联系的能量便与方向有关．为了得到用磁化方向来表示的所謂各向异性能，我們利用晶体的对称性．于是，在立方晶体中，設 α_1, α_2 和 α_3 代表磁化强度相对于晶体立方軸的方向余弦．由于立方对称性，各向异性能应是每个 α 的偶次方．此外，若将各 α 互换时它該是个不变量．满足于这些条件的級次最低的組合是 $(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2)$，但这个式子恆等于 1，所以它不会在各向异性效应里出現．次高一級的組合为 $(\alpha_1^2\alpha_2^2+\alpha_2^2\alpha_3^2+\alpha_3^2\alpha_1^2)$；虽然这一項本身已能相当好地描写鉄和鎳的实驗結果，但我們通常再加上一項，即是 $\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2$．因此对于立方晶体，略去高次項，則各向异性能可以写成

$$E_{异向}=K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2+\alpha_2^2\alpha_3^2+\alpha_3^2\alpha_1^2)+K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \qquad (19\text{-}27)$$

可以根据实驗决定常数 K_1 和 K_2；鉄在室温时

$$K_1=4.2\times10^5\ 尔格/厘米^3;\ K_2=1.5\times10^5\ 尔格/厘米^3 \quad (19\text{-}28)$$

对于具有单个較佳方向的晶体，例如鈷，各向异性能可以写成如下形式

$$E_{异向}=K_1\sin^2\phi+K_2\sin^4\phi \qquad (19\text{-}29)$$

此处 ϕ 是磁化方向和易磁化方向軸之間的夹角；通常略去高次項．鈷在室温时

$$K_1=4.1\times10^6 尔格/厘米^3;\ K_2=1.0\times10^6\ 尔格/厘米^3 \quad (19\text{-}30)$$

应該說明的是，各向异性常数強烈地与溫度有关．关于各向异性的起源并不是显而易見的．例如，由(19-17)所給定的自旋之間的交换作用，是与晶体在几何上的各向异性完全沒有关系的，所以不能导致各向异性效应．而且，由于与自旋相联系的磁偶极子之間的相互作用所引起的各向异性性，証明比观察到的各向异性性要小得多．

人們現在相信，必須根据下面的綫索来寻找各向异性的起源．我們在前面已經看到，由于邻近原子所产生的非均匀电場，电子的軌道角动量部分地被冻結．另一方面，因为冻結是不完全的，因而电子自旋会与軌道角动量具有相互作用．所以由于自旋-軌道耦合，电子自旋会受晶格及其几何性质的作用．关于更詳細的情形，可以參看范符累克的一篇評論[26]．

19-7. 布洛赫壁的厚度及能量

虽然在前面我們已經介紹了疇边界的概念，但現在我們將在此作比較詳細的考慮．按照布洛赫的說法，从一个疇到另一个疇，自旋方向不是突然改变的，而是正如已成为經典的图 19-10 所示、

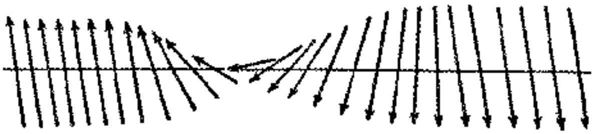


图 19-10． 180° 布拉赫壁的示意图．

逐漸改变的；疇壁称作布洛赫壁[27]，从下面的論証里可以了解自旋方向是逐漸而不是突然改变的理由．考虑两个自旋平行的电子；按(19-18)其交换能应为 $2J_eS^2$．如果我們把(19-18)中的自旋矢量当作是經典矢量来解释[28]，当两个自旋成較小的夹角 ϕ 时，则交

26) J. H. van Vleck, *Annales de l'institut Henri Poincaré*, **10**, 57 (1947).

27) F. Bloch, *Z. Physik*, **61**, 206 (1932).

28) 根据蒸特耳，只要 ϕ 较小时这是可以的．

換能量便等于 $-2J_eS^2\cos\phi \simeq -2J_eS^2(1-\phi^2/2)$. 所以在使自旋之間的夹角从零变到 ϕ 的过程中，其能量便增加了一个量 $J_eS^2\phi^2$. 現在考虑磁化方向成 ϕ_0 角的两个磁疇，它們由一个布洛赫壁所分开，若壁中含有一列 $(N+1)$ 个自旋. 令两个相邻自旋間的夹角为 $\phi=\phi_0/N$. 若只考虑最近邻的相互作用，則这一列自旋的交換能便为

$$(E_{\text{交換}})_{\text{列}} = NJ_eS^2\phi^2 = J_eS^2\phi_0^2/N \tag{19-31}$$

所以能量随 N 增加而減小. 于是便产生了这样一个問題：为什么疇壁不无限地变厚？就在这一点上我們必須考虑各向异性能的影响. 因为在壁內的自旋差不多都是离开易磁化方向而排列的，我們預期各向异性能会近似地比例于壁的厚度. 从下面的論証里可以看出，这会具有使壁的厚度受到限制的效果. 让我們考虑一个面积为一平方厘米的壁，其厚度为 Na，此处 a 为晶格常数. 每平方厘米壁的总能量便可写成如下形式

$$\sigma = \sigma_{\text{交換}} + \sigma_{\text{各向异性}} \tag{19-32}$$

将(19-31)乘以每平方厘米里的自旋列数，即乘以 $1/a^2$，便得到交換能 $\sigma_{\text{交換}}$. 各向异性能 $\sigma_{\text{各向异性}}$ 近似等于各向异性常数 K 乘以壁的体积 Na. 所以(19-32)变成

$$\sigma = J_eS^2\phi_0^2/Na^2 + KNa \tag{19-33}$$

求出使 σ 为极小值的 N，便得到 N 的平衡值. 即是，令 $d\sigma/dN=0$，我們得到

$$N = (J_eS^2\phi_0^2/Ka^3)^{1/2} \tag{19-34}$$

我們可以考虑鉄的情况作为一个例子；按(19-25)令 $J_e \simeq k\theta_f/3$，$\phi_0=\pi$，$K\simeq 10^5$ 尔格/厘米^3，$S=\dfrac{1}{2}$，便得

$$N \simeq 300 \quad \text{或} \quad t \simeq 1000\ \text{埃}$$

此处 t 是壁的厚度. 我們可以看到，如在第八章里已經說明过的一样，在鉄电物質里疇壁厚度只有几个埃.

把(19-34)中的 N 代入(19-33)，可以估計每平方厘米布洛赫

壁的总能量．这样便給出

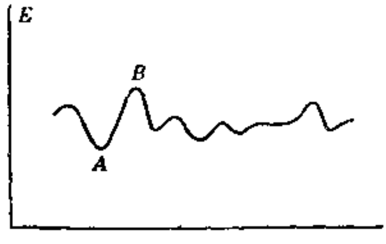
$$\sigma = S\phi_0(J_e K/a)^{1/2} \tag{19-35}$$

对于鉄,其数量級为 1 尔格/厘米^2．我們应当着重指出，上面的論証是相当粗糙的；例如，由于各向异性的原故，相邻自旋之間的夹角并不是在整个布洛赫壁內为一常数．

这里我們还可提到，鉄磁粒子的大小具有一个临界值，在此值以下单疇結构比多疇結构要更稳定．这个临界值是由各向异性、粒子的形状、以及磁化强度决定的．基特耳作过計算（C. Kittel, *Rev. Mod. Phys.*, **21**, 541 (1954)），对于球形的鉄粒子而言，临界半径属于 10^{-6} 厘米的数量級．莫里什和尤对鉄氧体单疇的临界大小作了类似的計算[29]．关于在討論疇的形成时所牵涉到的能量考虑，有更詳細的和更完全的論証，我們請讀者参考基特耳的文章．

19-8. 矫頑力和滞后作用

矫頑力 H_c 是使原来已經饱和的样品达到磁化为零时所需要的磁場(参看图19-7)．其值因物質不同而相差很大，并且在实用上很重要．在一种良好的永久磁鉄中，矫頑力可以为 10^4 高斯的数量級（FePt），而在一种工业用功率变压器中，矫頑力可以为 0.5 高斯．注意，围繞滞后曲綫变化一周所消耗的能量属于 $B_{饱和} H_c$ 的数量級，此处 $B_{饱和}$ 为磁感应的饱和值；所以矫頑力在很大程度上决定了滞后損失．



疇壁位置

图 19-11．一种鉄磁样品的能量与疇壁位置的函数关系的示意图．

根据实驗我們知道，在图 19-7 中原曲綫的 OA 部

29) A. H. Morrish and S. P. Yu, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1049 (1955).

分是可逆的，即是，它必定与布洛赫壁的可逆运动相当．可以借助于如图 19-11 所示的势能曲綫来形象化地描述这种运动；这条曲綫代表布洛赫壁的能量与它在晶体中的位置的函数关系．能量的变动是由于局部的应变、杂質、晶格缺陷、等等所引起的．在沒有外場时，疇壁将处在与能量的一个极小点相当的地方，例如 A．加了外場能使这条曲綫产生变动，但除非外場大到能帮助疇壁爬过如 B 那样的极大点，則只能产生較小的可逆的壁位移．对于較大的外場，壁位移可能較大，但它是不可逆的；这相当于图 19-7 中的 AB 部分．当外磁場的方向与易磁化方向不一致时，即是，必須对各向异性力做功时，就会发生如图 19-7 中 BC 部分的疇轉动．

上述定性的图画說明，矫頑力随局部內应变強度的增加而增加．人們观察到含有沉淀相的磁性合金是硬磁（高 H_c），与这个图画也是一致的．不过，定量的情况是非常复杂的[30]．

反 鉄 磁 性

19-9. 引　論

在 19-4 节里我們已看到，海森伯的鉄磁理論是以交換积分为正的假設为基础的．当交換积分为負、对相邻自旋的反平行排列有利时，我們便得到一种反鉄磁物質．涅耳[31] 和比特[32] 首先对这种系統作了理論的研究；后来范符累克把这种理論作了推广[33]，一般认为他的表达方式是反鉄磁性的基本理論．在实驗方面，比泽特，斯基尔及蔡在 1938 年首先发現反鉄磁性是 MnO 的一种特

30) 关于细节，参看 R. Becker, *Physik. Z.*, **33**, 905 (1932); M. Kersten, *Grundlagen einer Theorie der ferromagnetischen Hysteresis und Koerzitivkraft*, Edwards, Ann Arbor, (1943) L. Neél, *Ann. univ. Grenoble*, **22**, 299 (1946); E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans.*, **A240**, 599 (1948).

31) L. Néel, *Ann. Phys.*, **18**, 5 (1932); **5** 232 (1936).

32) F. Bitter, *Phys. Rev.*, **54**, 79 (1937).

33) J. H. van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **9**, 85 (1941).

性[34].

一种多晶反鉄磁体的最典型的性質是，在磁化率与温度的函数关系中有一个极大值，在图19-12 里給出了这种性質的一个例子．可以根据下述模型来定性地解释这种典型的特性：考虑一种晶体，包含着 A 和 B 两种型态的原子，分别分布在两个互相貫穿的晶格上；例如，令 A 原子占有一个立方晶胞的角点，而 B 原子则在这种立方体的中心．更进一步，令原子之間的相互作用傾向于使 A 的自旋与 B 的自旋反平行．在低温时，这种作用非常強，因而在外場中的合成磁化強度将很小．当温度升高时，这种相互作用減弱了，所以磁化率将增加．最后，将达到一个临界温度 T_N（涅耳温度），在此温度以上自旋是"自由"的；在此温度以上反鉄磁物質变成了順磁物質，即是，χ 随温度进一步升高而減小．下面还要对此模型作进一步的討論．

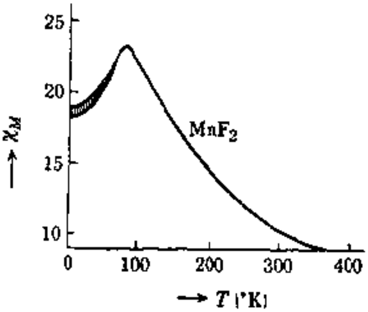


图 19-12. MnF_2 的克分子磁化率 χ_M 与温度的函数关系，在低温时 χ_M 只略微与場強度有关．上支相当于 2×10^4 高斯，下支相当于 400 高斯．[取自 de Haas, Schultz and Koolhaas, *Physica*, **7**, 57 (1940)]

从中子衍射实驗得到了反鉄磁基本图画的最直接証明[35]．当中子射到晶体上时，它們被原子核所散射，也被中子自旋与可能含有的順磁离子自旋之間的相互作用所散射．于是，象在有序合金里观察到"多余"X 衍射綫一样，我們将在有序的反鉄磁态中观察到"多余"的衍射綫．当温度升高时，因为反鉄磁的有序程度减低了，这些多余衍射綫的強度将減弱，在反鉄磁温度以上，这些多余綫将消逝．在图 1-17 里已就 MnO 給出了一个例子．

34) H. Bizette, C. F. Squire, and B. Tsai, *Compt. rend.*, **207**, 449 (1938).
35) C. G. Shull and J. S. Smart, *Phys. Rev.*, **76**, 1256 (1949).

19-10. 双子晶格模型

让我們对双子晶格模型略作进一步的探討，并比上面的陈述稍微一般化一些，如在前节一样，我們假定所有 A 原子的最近邻是 B 原子，反之亦然．不过，我們将假定，在反鉄磁 AB 相互作用之外，也有着反鉄磁的 AA 和 BB 相互作用．于是令在 A 和 B 位置的分子場分别由下两式所給定：

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{H}_a = \boldsymbol{H} - \alpha\boldsymbol{M}_a - \beta\boldsymbol{M}_b \\ \boldsymbol{H}_b = \boldsymbol{H} - \beta\boldsymbol{M}_a - \alpha\boldsymbol{M}_b\end{aligned}\right\} \qquad (19\text{-}36)$$

此处 $\boldsymbol{H}$ 是外加場，$\boldsymbol{M}_a$ 和 $\boldsymbol{M}_b$ 代表 A 和 B 晶格的磁化强度；α 和 β 为正的外斯常数．我們将考虑两个温度范围：

（i）$T > T_N$　当温度在奈耳温度以上离飽和区很远时，A 晶格的磁化强度可以写成

$$\boldsymbol{M}_a = (N\mu^2/3kT)\boldsymbol{H}_a,\ \text{此处}\ \mu^2 = \mu_B^2 g^2 J(J+1) \qquad (19\text{-}37)$$

此处 N 为单位体积内的 A 原子数．若我們假定，在 B 位置上的偶极子与在 A 位置上的偶极子完全一样，并且假定 A 位置数与 B 位置数相等，我們可以类似地写出，

$$\boldsymbol{M}_b = (N\mu^2/3kT)\boldsymbol{H}_b \qquad (19\text{-}38)$$

把方程式(19-36)代入最后两个方程，并且加起来，便得

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}_a + \boldsymbol{M}_b = (N\mu^2/3kT)[2\boldsymbol{H} - (\alpha+\beta)\boldsymbol{M}] \qquad (19\text{-}39)$$

若我們假定，$\boldsymbol{M}$ 是与 $\boldsymbol{H}$ 平行的，这个方程就变成一个标量方程．在这个假定的基础上我們能解出磁化率，得到

$$\chi = M/H = \frac{2N\mu^2/3k}{T + N\mu^2(\alpha+\beta)/3k} = \frac{C}{T+\theta} \qquad (19\text{-}40)$$

可以将此与鉄磁物質在临界温度以上的磁化率表达式（19-9）比較．我們观察到，在反鉄磁情形里，包含的是 $T+\theta$ 而不是 $T-\theta$；此外，居里常数 C 为单个 A 晶格或 B 晶格的居里常数的两倍．为了說明在高温范围内順磁、鉄磁、和反鉄磁行为的区别，我們在图 19-13 里画出了 $1/\chi$ 对 T 的曲綫．对于这三种情况，我們分别得

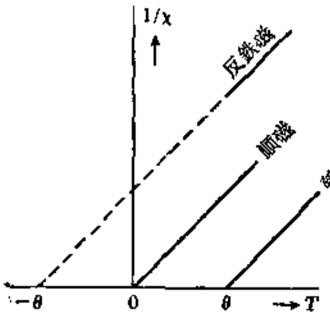


图 19-13． 在临界温度以上，順磁、铁磁、和反铁磁物质的磁化率的倒数与温度的关系。

到

順磁	鉄磁	反鉄磁	
$1/\chi = T/C$	$1/\chi = (T-\theta)/C$	$1/\chi = (T+\theta)/C$	(19-41)

(ii) 在湼耳温度以下的范围　在湼耳温度 T_N 本身处，我們离飽和效应仍足够远，能够运用上面所給的 $\boldsymbol{M}_a$ 和 $\boldsymbol{M}_b$ 的方程式。所以沒有外加磁場时，对于 $T = T_N$ 我們可以按(19-37)写出，

$$\boldsymbol{M}_a = -(N\mu^2/3kT_N)(\alpha\boldsymbol{M}_a + \beta\boldsymbol{M}_b)$$

或

$$[(1 + N\mu^2/3kT_N)\alpha]\boldsymbol{M}_a + (N\mu^2/3kT_N)\beta\boldsymbol{M}_b = 0 \quad (19\text{-}42)$$

同样，

$$(N\mu^2/3kT_N)\beta\boldsymbol{M}_a + [1 + (N\mu^2/3kT_N)\alpha]\boldsymbol{M}_b = 0 \quad (19\text{-}43)$$

只是当最后两个方程式的系数行列式等于零时，它們才具有不等于零的解 $\boldsymbol{M}_a$ 和 $\boldsymbol{M}_b$。利用事实 $2N\mu^2/3k = C$，我們得到

$$T_N = C(\beta - \alpha)/2 \quad (19\text{-}44)$$

注意，当反鉄磁 AB 相互作用(β)变得更強时，湼耳温度将上升，但是当反鉄磁 AA 和 BB 相互作用(α)增強时它却会下降；这自然是我們根据定性論証所預期的結果。

在此处所采用的模型里，湼耳温度与在高温磁化率里出現的 θ 是不相同的。事实上，可以容易地在 T_N 与 θ 之間建立一个关

系. 从(19-40)可以断定，$\theta = N\mu^2(\alpha+\beta)/3k = C(\alpha+\beta)/2$. 所以

$$T_N/\theta = (\beta-\alpha)/(\beta+\alpha) \qquad (19\text{-}45)$$

将此結果与表 19-3 里所列出的 T_N 和 θ 的实驗值比較是有意义的. 我們注意到，就实驗講来在所有的情形里 $T_N < \theta$, 这說明 α 必須为正；于是又似乎指出，只要現在所用的模型可用，則的确存在着反鉄磁的 AA 和 BB 相互作用.

表19-3. 择要轉載的一些反鉄磁体的参数

(取自 A. B. Lidiard, *Repts. Progr. Phys.*, **17**, 201 (1954))

化合物	晶体结构	阳离子晶格结构	T_N(°K)	θ(°K)	χ_0/χ_{T_N}
MnF_2	金红石	体心四方	72	113	0.76
FeF_2	金红石	体心四方	79	117	0.72
CoF_2	金红石	体心四方	38	53	···
NiF_2	金红石	体心四方	73	116	···
MnO_2	金红石	体心四方	84	316	0.94
MnO	NaCl	面心立方	122	610	0.67
MnS	NaCl	面心立方	165	528	0.82
FeO	NaCl	面心立方	198	570	0.79
CoO	NaCl	面心立方	292	280	···

讓我們現在考慮反鉄磁物質在涅耳温度以下的磁化率；为簡单計我們假定只有 AB 相互作用，即是，我們将假定 $\alpha = 0$. 首先，由于晶体的各向异性，自旋将傾向于沿一个或多于一个的“自然的”方向排列起来. 所以有两种特别值得提到的情况：

(a) 外磁場垂直于自然的自旋方向.

(b) 外磁場平行于自然的自旋方向.

示意图 19-14a 表示了情况(a)；在这种情况中計算磁化率，与計算一个受弹性束縛的电荷的极化率类似，外力同恢复力相等决定了平衡. 在現在的情况中，作用場傾向于使偶极子沿場的方向排列，但是由于偶极子 A 和 B 又傾向于保持在反平行位置，于是

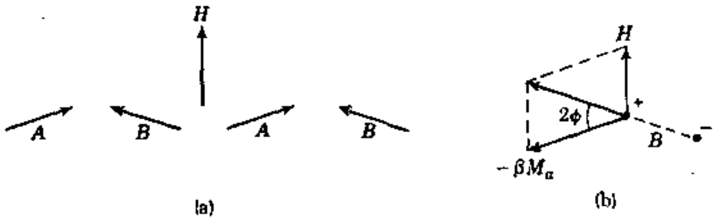


图 19-14. 如在正文中描写的一样,对一种反平行的偶极子排列计算 $\chi_\perp$.

便得到一种折衷的情况，使偶极子与原来的自旋方向夹成一个 ϕ 角. 我們将如下进行計算这种情况中的 $\chi_\perp$. 如图 19-14b 所示，把一个 B 偶极子当作是由两个单位磁极所組成的. 如在图中标明了的一样，对一个正极的作用力为 $\boldsymbol{H}$ 及 $-\beta\boldsymbol{M}_a$; 在負极上的作用力与此相等但符号相反. 在平衡时，合成力必須在两极的連綫方向上,所以对于小角 ϕ,我們必須具有

$$2\beta M_a\phi = H$$

因为 $\boldsymbol{M}_a = \boldsymbol{M}_b$,沿外場方向的总磁化強度則等于

$$\boldsymbol{M} = (\boldsymbol{M}_a + \boldsymbol{M}_b)\phi = \boldsymbol{H}/\beta$$

所以

$$\chi_\perp = 1/\beta \tag{19-46}$$

故对所討論的模型而言，$\chi_\perp$ 与温度无关. 可以容易地証明，$\chi_\perp$ 等于从高温区接近湼耳温度处的磁化率. 我們可以指出，如在习题 19-8 里証明的一样,即令 $\alpha \neq 0$,仍然可以得到(19-46).

讀者大概已注意到，在上面对 $\chi_\perp$ 的推导里，沒有一个地方我們引用过明显牵涉到存在一个自然自旋方向的論証；我們只考虑了外場所产生的力和最近邻間的交換力之間的平衡. 在图 19-15 中对一个 B 偶极子說明了可以引入自然的自旋方向的一种簡单方法. 我們假定存在着一个常数場 $H_{各向异性}$傾向于使

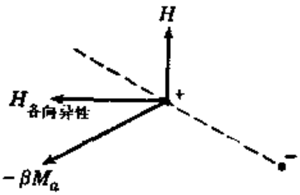


图 19-15. 如正文中所叙述的一样,图中注明的三个力的合成量必須与连接两个极的连线重合.

偶极子沿"自然的"自旋方向排列，即是，$H_{各向异性}$为一种各向异性場．若我們考慮在有外場 $\boldsymbol{H} \perp \boldsymbol{H}_{各向异性}$ 存在时作用力之間的平衡，我們就必須要求 $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{H}_{各向异性}$ 及交換力 $-\beta \boldsymbol{M}_a$ 的合成力是在偶极子的方向上．我們让讀者当作习題去証明，只要 ϕ 角較小，在此情况中我們便得，

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{\beta + H_{各向异性}/2M_a} \tag{19-47}$$

因为 M_a 随 T 降低而增加，这个模型将导致 $\chi_{\perp}$ 值随温度降低而增加；在 MnF_2 的单晶里的确观察到了这种情形[36]．

(b) 当外場平行于自然的自旋方向时，因为必須采用牵涉到布里渊函数的統計方法，計算磁化率 $\chi_{\parallel}$ 是一个复杂得多的問題．在图19-16里举出了范符累克对于不同 J 值計算出来的各种曲綫：当温度上升时，磁化率平滑地从零上升到 $\chi(T_N)$．可以用 19-9 节的討論作基础来定性地了解在 $T=0$ 时 $\chi_{\parallel}=0$．斯套特和格里費耳对 MnF_2 的測量指出，这种理論至少是定性地正确的．

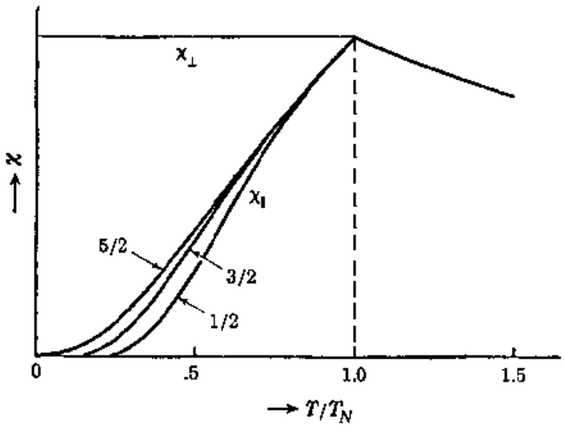


图 19-16．当自旋值为 1/2, 3/2 和 5/2 时，一种反铁磁物质的磁化率与温度的函数关系．[取自 Van Vleck，参考 33]

36) J. W. Stout and M. Griffel, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1455 (1950).

多晶物质在涅耳温度以下的磁化率,是由在 $\chi_{\parallel}$ 和 $\chi_{\perp}$ 之間的一个平均値所給定；在这种情况中于是我們便得到如图 19-12 里所画出的那样类型的磁化率对温度的曲綫.

19-11. 超交换相互作用

关于在具有 NaCl 結构的反鉄磁如 MnO 中的相互作用的性質,在此可作一些叙述. 从舒耳和斯馬特对 MnO 所作的中子衍射实験里[35]我們可以得出結論(参看图19-17),对于一个給定的 Mn^{2+} 离子,最強的負相互作用不是来自最近邻的 Mn^{2+},而是来自那些距 $\sqrt{2}$ 倍远的 Mn^{2+} 离子. 事实上,負相互作用是在由一个 O^{2-} 离子所分开的两个 Mn^{2+} 之間发生的,此中 $Mn^{2+}-O^{2-}-Mn^{2+}$ 間的夹角为 180°. 因为这些 Mn^{2+} 离子中的 3*d* 电子之間的迭交是可以忽略的,我們可以断定,MnO 里的反鉄磁性并不是由于直接交換作用所引起的. 涅耳建議,可以利用克瑞麦[37]的超交換理論来解释在两个 Mn^{2+} 离子之間通过一个中間 O^{2-} 所引起的相互作用. 安得孙[38]和范符累克[39]对此理論作过討論;用簡单的語言来講,可以如下定性地了解这种交換作用的性質：将氧化錳描写成一种完全的二价离子化合物如 $Mn^{2+}O^{2-}$ 是不适当的,意思是說,在波函数里应当包括与 Mn^{+} 和 O^{-} 离子相当的項；我們可以称 $Mn^{+}O^{-}$ 为 $Mn^{2+}O^{2-}$ 的一种激发态. 在基态($Mn^{2+}O^{2-}$)中所牽涉到的两种离子的电子組态,可以写作

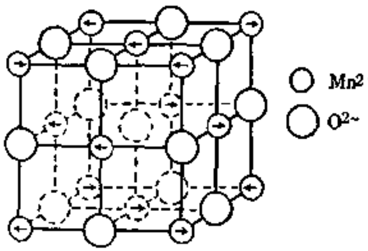


图 19-17. MnO 中自旋的反平行排列；注意在{111}面中的自旋是相互平行的.

---

37) H. A. Kramers, *Physica*, **1**, 182 (1934).
38) P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **79**, 350 (1950).
39) J. H. van Vleck, *J. phys. radium*, **12**, 262 (1951).

$$\begin{array}{ccc} Mn^{2+}(3d^5) & & O^{2-}(2p^6) \\ \rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow & & \rightarrow\ \rightarrow\ \rightarrow \\ & & \leftarrow\ \leftarrow\ \leftarrow \end{array}$$

在激发态里，O^{2-} 里的一个 $2p$ 电子轉移到了 Mn^{2+} 离子上，使得电子組态变成

$$\begin{array}{ccc} Mn^{+}(3d^6) & & O^{-}(2p^5) \\ \rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow & & \rightarrow\ \rightarrow\ \rightarrow \\ \leftarrow & & \leftarrow\ \leftarrow \end{array}$$

O^- 离子的合成自旋显然与加上了一个电子的 Mn^+ 离子的自旋方向是相同的．现在假定，在 O^- 离子的右边再有一个 Mn^{2+} 离子；若这些离子之間的相互作用是反鉄磁的（負交换积分，即是，两个离子之間的間距不太大时），由于 O^- 离子的自旋，則这个 Mn^{2+} 离子的磁矩将傾向于与 O^-离子的自旋成反平行的排列．所以，根据这种假設，由于两个 Mn^{2+} 离子之間有一 O^{2-} 存在，我們便在两者之間得到一种反平行排列． 因为所牵涉到的 $2p$ 波函数是一种啞鈴形的，故 $180°$ 的角度特別适宜于这种相互作用．在下面我們将看到，在鉄氧体的反鉄磁相互作用中，这种类型的相互作用也起着重要的作用．

亚 鉄 磁 性

大概人类知道得最早的鉄磁物質是鉄磁矿，它的化学分子式为 Fe_3O_4、或者更具体一些为 $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$．当我們把二价的亚鉄离子用一些其它二价金属如 Mn, Co, Ni, Cu, Mg, Zn，或 Cd 来代替时，我們便得到一种一般成分为 $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ 的鉄氧体，此处 Me^{2+} 代表二价金属离子．在混合的鉄氧体中，Fe^{2+} 离子为离子的混合物所代替．在寻找可以用于高頻的鉄磁物質时，荷兰菲立普研究实驗室的斯略克，佛伟及其他人等发展了一些商名为鉄方（Ferroxcube）的鉄氧体[40]．此中最重要的是 MnZn 鉄氧体（鉄方 IV，原文

40)参看 J. J. Went and E. W. Gorter, *Philips. Tech. Rev.*, **13**, 181 (1952); J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter, and G. W. Oosterhout, *Philips Tech. Rev.*, **13**, 194 (1952).

为 Ferroxcube IV). 鉄氧体的直流电阻率比鉄的电阻率要大 10^4 到 10^{11} 倍. 所以与鉄比較可以用作頻率高得多的变压器鉄心.

19-12. 鉄氧体的結构[41)]

鉄氧体的物理性質与这些固体的結构有密切的关系. 它們属于具有尖晶石結构(由矿石尖晶石 $MgAl_2O_4$ 而得名)的一大类化合物. 在这种結构中半径为 1.32 埃的氧离子, 在相当好的近似上形成立方密积結构. 一个晶胞內含有 32 个氧离子, 16 个 Fe^{3+} 离子, 和 8 个二价金属离子. 总数为 24 的金属离子, 半径在 0.4 到 1 埃的范围之間, 分布在 8 个四面体的間隙 (由四个 O^{2-} 离子所包围) 和 16 个八面体的間隙 (由 6 个 O^{2-} 离子所包围) 位置上. 金属离子如何分布对了解这些物質的磁性是很重要的; 可以出現如下的一些分布.

(i) 在"正常"尖晶石結构的鉄氧体中, 8 个二价金属离子占据在四面体位置; 16 个三价鉄离子占据在八面体位置. 我們将采用这种結构的习慣符号: $Me^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4$, 在 Fe^{3+} 外面的括弧表示它們占据在八面体位置.

(ii) 在"反"尖晶石結构的鉄氧体中, 二价的 Me^{2+} 离子占据在八面体位置; Fe^{3+} 离子以相等的数分布在四面体位置和八面体位置上. 故可用 $Fe^{3+}[Fe^{3+}Me^{2+}]O_4$ 来代表其排列的方式.

(iii) 居間的情况我們具有下列类型的排列形式

$$Fe_x^{3+}Me_{1-x}^{2+}[Fe_{2-x}^{3+}Me_x^{2+}]O_4$$

19-13. 飽和磁化强度

可以利用簡单的以及混合的鉄氧体的飽和磁化强度来說明金属离子在四面体和八面体位置上分布的重要性; 在图 19-18 中給

41) 关于一篇广泛的综论, 参看, E. W. Gorter, *Philips Research Repts.*, **9**, 295 (1954); 以及 F. C. Romeyn, "Physical and Crystallographic Properties of Some Spinels", Thesis (论文), Leiden, 1953.

出了戈尔特对各种 $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4 - ZnFe_2^{3+}O_4$ 型的混合晶体所得的飽和磁化強度的数据[12]。

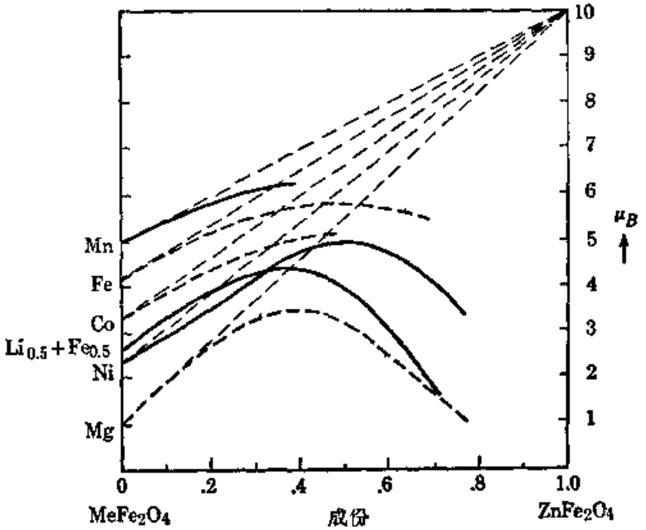


图 19-18．各种 $MeFe_2O_4$ 和 $ZnFe_2O_4$ 混合系统的饱和磁化曲线，单位为玻尔磁子．[取自 E. W. Gorter, 参考 42]．

因为鉄氧体基本上为离子化合物，我們預期，可以根据离子的未配对的自旋数来計算飽和磁化強度．例如，在鉄磁矿石（$Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$）里的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子分别具有 6 个和 5 个 $3d$ 电子．于是按 19-3 节的討論，这些离子分别具有 4 个和 5 个未配对的自旋．在正常的鉄磁行为中，我們将預期，每个 Fe_3O_4 分子的飽和磁化強度为 $4+2\times5=14$ 玻尔磁子．不过，外斯和福瑞尔的实驗只給出 $4.08\mu_B$；看来似乎只有 Fe^{2+} 才对磁化強度有貢献．值得在此指出的是，Fe_3O_4 具有一种反尖晶石結构．

已知具有正常尖晶石結构的鋅鉄氧体及鎘鉄氧体是順磁的．所有其它已知的簡单的而又是鉄磁性的鉄氧体，都具有反尖晶石

42) E. W. Gorter, *Philips Research Repts.*, **9**, 321 (1954).

結构，所以看来似乎鉄磁性是与反尖晶石結构相联系的。指出下列的事实可以更进一步說明这种相当特殊的磁学性質：根据图 19-18，若用二价 Zn^{2+} 离子来代替如 Fe^{2+}，Co^{2+}，Mn^{2+} 的順磁离子时，至少当鋅浓度較小时，将使飽和磁化強度增加。

我們也可以提到的是，若将居里点以上的磁化率的倒数对温度作图，我們通常将得到一种凹对 T 軸的曲率，而不是一般居里-外斯定律所給的直綫。

19-14. 涅耳理論的要点

为了要解释鉄氧体的磁学性质，涅耳在 1948 年提出了一个假設：在四面体位置（A 位置）的离子和在八面体位置（B 位置）的离子之間，存在着一种“負”的相互作用，傾向于使 A 和 B 离子的自旋作反平行排列[43]。所以在鉄磁矿石中，可以将分子式写作 $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$，每个 Fe_3O_4 分子的飽和磁化強度应該是 $(4+5)-5=4\mu_B$，与上述实驗結果紧密地吻合。在刚才提到的負的 AB 相互作用之外，我們也必須考虑 AA 及 BB 相互作用。結果証明这些相互作用也是負的（見下面），不过比 AB 相互作用要弱得相当多。我們于是得到了一种相当特殊的情况，用三种反鉄磁相互作用来解释鉄磁性質。涅耳为这种性質創造了一个名詞“亚鉄磁性”(Ferrimagnetism)。

为了說明涅耳理論的基本要点，我們考虑一种相当簡单的情况，卽考虑一种可以用下列公式来表示的鉄氧体

$$Fe^{3+}_x Me^{2+}_{1-x}[Fe^{3+}_{2-x} Me^{2+}_x]O_4 \qquad (19-48)$$

此处 Me^{2+} 为逆磁离子。首先，我們将假定一种負的 AB 相互作用；分别用因子 $-\alpha$ 和 $-\beta$ 代表 AA 和 BB 相互作用，它們給出了这些相互作用相对于 AB 相互作用而言的符号和強度。所以，若結果証明 α 为負，則說明 AA 相互作用是反鉄磁的。引入与位置

43) L. Néel, *Ann. Phys.*, **3**, 137 (1948).

A 和位置 B 相联系的 $\boldsymbol{M}_a$ 和 $\boldsymbol{M}_b$，若令它們代表每克离子而不是代表每立方厘米的磁化强度，对解决問題是比較方便的。于是每克分子的总磁化强度便为

$$\boldsymbol{M} = x\boldsymbol{M}_a + (2-x)\boldsymbol{M}_b \tag{19-49}$$

現在考虑作用于一个占据在 A 位置的离子的分子場 $\boldsymbol{H}_a$；按照涅耳的說法，可以将它写作如下的形式

$$\boldsymbol{H}_a = \boldsymbol{H} - \gamma[(2-x)\boldsymbol{M}_b - \alpha x\boldsymbol{M}_a] \tag{19-50}$$

此处 $\boldsymbol{H}$ 为外加場，$-\gamma(2-x)\boldsymbol{M}_b$ 是由于 AB 負相互作用所引起的，$\gamma\alpha x\boldsymbol{M}_a$ 則是由于 AA 相互作用所引起的。于是如外斯在鉄磁理論里作过的一样，涅耳假定了一个与磁化强度成綫型关系的分子場。同样，作用于一个 B 原子的分子場是由下式所給定，

$$\boldsymbol{H}_b = \boldsymbol{H} - \gamma[x\boldsymbol{M}_a - \beta(2-x)\boldsymbol{M}_b] \tag{19-51}$$

我們将首先考虑在居里点以上的順磁区域。在这种情况下可以假定，部分磁化强度服从居里-外斯定律，即是，

$$\boldsymbol{M}_a = C_m\boldsymbol{H}_a/T \text{ 及 } \boldsymbol{M}_b = C_m\boldsymbol{H}_b/T \tag{19-52}$$

此处 C_m 为每克分子的居里常数；因为在这里所选取的例子里只有 Fe^{3+} 是鉄磁离子，故对 A 晶格和 B 晶格而言 C_m 都是一样的。将 (19-50) 和 (19-51) 里的 $\boldsymbol{H}_a$ 和 $\boldsymbol{H}_b$ 代入 (19-52) 的两个方程式，我們便得到順磁的特性

$$\frac{H}{M} = \frac{1}{\chi_{\text{克分子}}} = \frac{T}{C_m} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T-\theta} \tag{19-53}$$

此处

$$\frac{1}{\chi_0} = (\gamma/4)[2x(2-x) - \alpha x^2 - \beta(2-x)^2]$$

$$\sigma = \frac{1}{16}\gamma^2 C_m x(2-x)[x(1+\alpha) - (2-x)(1+\beta)]^2$$

$$\theta = \frac{1}{4}\gamma C_m x(2-x)(2+\alpha+\beta)$$

注意，若将 $1/\chi_{\text{克分子}}$ 对 T 作图，則按 (19-53) 将具有一个凹对 T 軸的曲率，与实驗吻合。从实驗曲綫的形状我們可以得到 χ_0，σ，及 θ；

于是也可以求出,至少可以定性地求出 x, α, β 及 γ. 涅耳証明,对于一些鉄氧体而言, α 和 β 均为負 (卽是, AA 和 BB 相互作用也是反鉄磁的). 而且, $|\alpha|$ 和 $|\beta|$ 都 $\ll 1$, 說明 AB 相互作用起着主要的作用.

为了要得到在涅耳点以下范围的自发极化,我們在(19-50)和(19-51) 中令 $\boldsymbol{H}=0$. 因为有飽和效应,所以不能应用居里-外斯定律,必須采用較普遍的公式(参看 19-3)

$$\boldsymbol{M}_a = NgS\mu_B B_S(gS\mu_B H_a/kT) \tag{19-54}$$

$$\boldsymbol{M}_b = NgS\mu_B B_S(gS\mu_B H_b/kT) \tag{19-55}$$

来代替(19-52). 因为 $\boldsymbol{M}_a$ 和 $\boldsymbol{M}_b$ 是指一个克分子而言, 故此处 N 是阿伏伽德罗数. 从这些表达式及(19-50)和(19-51)(及 $\boldsymbol{H}=0$), 我們便得到 $\boldsymbol{M}_a$ 和 $\boldsymbol{M}_b$, 于是得到总磁化強度 M 与 T 的函数关系, 此处

$$M=(2-x)M_b-xM_a$$

所得的解自然与 x 有关并示如图 19-19. 所以,卽令对此处所給的一个比較簡单的例子而言, 情况已很复杂. 对这个理論的更进一

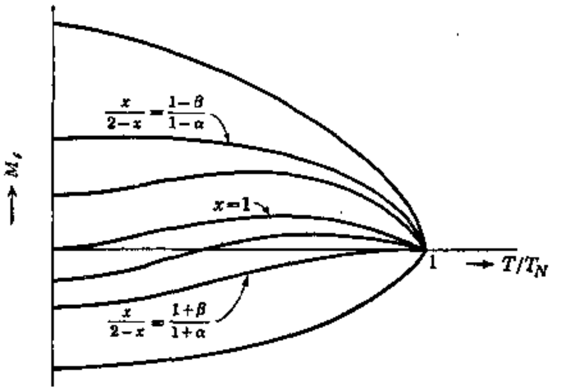


图 19-19. 根据涅耳理论,对于三价铁离子以不同比例占据 A 位置和 B 位置时, 所得瞬时自发磁化強度的理论值与溫度 的函数关系. [取自 E. W. Gorter,参考 42]

步的細节，請讀者参看文献．看来涅耳理論似乎能很好地描述观察到的結果，除开一些細节以外．

关于利用超交換相互作用来对反鉄磁相互作用的性质所作的可能解释，我們請讀者参考戈尔特的文章[44]．在某些情况下观察到了一种微弱的正的 BB 相互作用；曾訥利用"双交换"机理对此作了解释[45]．

关于图 19-18 里所給的曲綫我們可以在此作一些进一步的評論．根据 X 射綫的衍射数据可以断定，在混合的鋅鉄氧体中，就象在純鋅鉄氧体中一样（它具有正尖晶石結构），Zn^{2+} 离子占据着四面体（A）位置．其它二价离子 Mn^{2+}，Ni^{2+}，等等占据着八面体位置，而 Fe^{3+} 离子則分布在剩下来的四面体和八面体位置上．所以混合的鋅鉄氧体符合于下列的表达方式

$$Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[Fe_{1+x}^{3+}Me_{1-x}^{2+}]O_4$$

当鋅浓度較低时，有足够多的 Fe^{3+} 离子在 A 位置上，使得所有在 B 位置上的磁矩保持平行（由于 AB 相互作用）．所以当鋅浓度較低时，飽和磁化強度随 Zn^{2+} 的浓度增加而增加（因为 M_b 相对于 M_a 而减小）．事实上，磁化強度对組分（x）的斜率，应当使其截距在 $x=1$ 时为 $10\mu_B$．在該图中用虛直綫表示了这种結果．磁化強度实际上落在这些曲綫以下，是由于 AB 相互作用連續减小了；然后 BB 相互作用又占了优势，有利于 B 原子的反平行排列．最后，当 $x=1$ 时，我們便得到飽和磁矩为零的純鋅鉄氧体．

参　考　文　献

L. F. Bates, *Modern Magnetism,* 3d ed., Cambridge, London, 1951.
R. Becker and W. Döring, *Ferromagnetismus,* Springer, Berlin, 1939.
R. M. Bozorth, *Ferromagnetism,* Van Nostrand, New York, 1951.
A. Fairweather, F. F. Roberts, and A. J. E. Welch, "Ferrites". *Repts. Progr. Phys.,* 15, 142 (1952).

44) E. W. Gorter, *Philips Research Repts.,* **9**, 321 (1954).
45) C. Zener, *Phys. Rev.,* **81**, 440 (1951); **82**, 403 (1951).

E. W. Gorter, "Saturation Magnetization and Crystal Chemistry of Ferrimagnetic Oxides," *Philips Research Repts.* **9**, 295,321,403 (1954). See also *Proc. IRE*, **43**, 1945 (1955).

C. Kittel, "Physical Theory of Ferromagnetic Domains", *Revs. Mod. Phys.*, **21**, 541 (1949).

A. B. Lidiard, "Antiferromagnetism," *Repts. Progr. Phys.*, **17**, 201 (1954).

J. L. Snoek, *New Developments in Ferromagnetic Materials*, Elsevier, New York, 1947.

E. C. Stoner, "Ferromagnetism," *Repts. Progr. Phys.*, **11**, 43 (1948); **13**, 83 (1950).

J. H. van Vleck, "A Survey of the Theory of Ferromagnetism," *Revs. Mod. Phys.*, **17**, 27 (1945).

"Report on Washington Conference on Magnetism," *Revs. Mod. Phys.*, January 1953.

"Report on Grenoble Conference on Magnetism," *J. phys. rad.*, March 1951.

习　　题

19-1．考虑一个可以自由转动的经典磁偶极子系统，在每立方厘米中有 N 个偶极子；全都具有相同的偶极矩 μ．假定作用于一个给定偶极子的局部場等于 $H_{外場}+\gamma M$，此处 M 为磁化强度．証明在一个临界温度 $\theta=\gamma N\mu^2/3k$ 以下就会产生铁磁行为．証明在这个温度以上磁化率由 $\chi=(\theta/\gamma)/(T-\theta)$ 所给定．把这些结果与 19-2 节中所得的结果比较．

19-2．一个由可以自由转动的偶极子组成的系统，其中 N 个偶极子的绝对值为 μ_1，另外 N 个的绝对值为 μ_2．假定这些偶极子的相互作用使得在任意一给定偶极子处的局部場等于 $H_{外場}+\gamma M$，此处 M 为每立方厘米的总极化强度．讨论这个系统的性质．

19-3．証明方程（19-14）实际上可以写作（19-16）的形式．参看例如 *F. Seitz, Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York*, 1940, p. 612.

19-4．对铁磁性的集体电子理论写出一个讨论．参看，例如，J. C. Slater, *Quantum Theory of Matter*, McGraw-Hill, New York, 1951，第 14 章，附录 22．

19-5．可以把磁致伸缩当作是由于晶体中的各向异性能与应力状态有关所引起的结果；在此基础上讨论磁致伸缩．参看，C. Kittel, *Revs. Mod. Phys.*, **21**, 541 (1949).

19-6．証明在鉄中球形单畴粒子的临界大小是属于 10^{-6} 厘米的数量

级．参看 C. Kittel, *Revs. Mod. Phys.*, **21**, 541 (1949).

19-7．在一种鉄磁晶体中令 $M_s(T)$ 为温度 T 时的自发磁化强度；令 γ 为外斯常数．証明多余的比热由 $\Delta C = -(\gamma/2)(dM_s^2/dT)$ 所给定．定性地作一 ΔC 对温度的曲线．

19-8．考虑一个由 A 和 B 位置组成的双子晶格，在两种类型位置上的偶极子数相等．假定在一个 A 位置的局部場由 $\boldsymbol{H}_a = \boldsymbol{H}_{外場} - \beta \boldsymbol{M}_b - \alpha \boldsymbol{M}_a$ 所给定，并对 $\boldsymbol{H}_b$ 假定一个类似的表达式，証明磁化率 $\chi_\perp$ 等于 $1/\beta$ 并与 α 无关。与 19-10 节作比较。

第二十章　磁性弛豫及共振現象

有許多与頻率有关的效应与固体的磁性相联系．因为在本书范围內不可能对所有这些效应都作討論，我們选取了順磁弛豫和核磁共振作为特例来对这些現象的某些方面加以說明．其它一些与頻率有关的效应将簡短地提到．与測定半导体中电子的有效質量相联系的迴旋共振在 13-6 节中已經提到过，所以在此将不再討論．

順 磁 弛 豫

20-1. 唯象的描述

在第十八章里对順磁物質的討論，仅限于在靜态磁場作用下的特性．現在我們将討論在交变磁場下出現的現象．考虑一种在沒有外場作用时的順磁物質，其磁矩的取向将是无規則的，故沒有总磁化強度．現在若突然加上磁場 H，我們預期要經过一段时期之后磁化強度才会达到平衡值 M_c．实驗結果証明，与电介質中的时間效应类似，可以用一个或多个弛豫时間 τ 来描写磁化強度的建立过程，使 M 的增长率决定于方程[1]

$$dM/dt = (M_c - M)/\tau \qquad (20-1)$$

据此可以断定，若我們不用靜态磁場 H_c 而采用形式如

$$H(t) = H_c + H_0 \cos \omega t \qquad (20-2)$$

的磁場，一般說来单位体积內的磁化強度 M 将有一位相落后，卽是，

$$M(t) = M_c + M_0 \cos(\omega t - \varphi) \qquad (20-3)$$

这种現象称之为順磁弛豫，首先由戈尔特所发現[2]．恆定磁場 H_c

---

1) 把下面的內容与 6-7 和 6-8 节作比较是有用的．

2) C. J. Gorter, *Physica*, **3**, 503 (1936).

通常是与交变磁場平行的，不过也可以是与之垂直的．除另有说明外，将假定两者是平行的．

用 χ_s 代表静态磁化率，我們便可将(20-3)写成如下形式：

$$M(t) = \chi_s H_c + \chi' H_0 \cos \omega t + \chi'' H_0 \sin \omega t \qquad (20\text{-}4)$$

此处 $\chi''/\chi' = \tan\varphi$．对低频而言 $\chi'' = 0$ 及 $\chi' = \chi_s$．与光学里的情况类似，χ' 与频率的关系称为频散；χ' 称作高频磁化率，其理由是很明显的．χ'' 量决定样品对能量的吸收．事实上，利用(20-2)和(20-3)，我們得到每秒間每单位体积内的能量吸收为[3]，

$$A = (\omega/2\pi)\oint M dH = (\omega/2)\chi'' H_0^2 \qquad (20\text{-}5)$$

利用复数符号通常較为方便，这样，若我們写出

$$H(t) = H_c + H_0 e^{i\omega t} \qquad (20\text{-}6)$$

即可断定

$$M(t) = M_c + \chi^* H_0 e^{i\omega t} \qquad (20\text{-}7)$$

此处

$$\chi^* = \chi' - i\chi'' \qquad (20\text{-}8)$$

为复磁化率．顺便可以提到的是，χ' 和 χ'' 两者由所謂的克瑞麦斯-克朗尼什关系式彼此相联系[4]（参看习题 20-3）．同时，χ' 和 χ'' 两者均为 H_c 及频率的函数．

到此为止，描述完全是唯象的．顺磁弛豫的理論的任务有二：

（a）应該把量 χ' 和 χ'' 与上面提到过的弛豫时間联系起来．

（b）必須找到以磁性原子及其所在晶格的各种性质为基础的弛豫时間的解释．

20-2．弛 豫 机 制

为了对这个問題的实质有所認識，考虑一个取向为无規则的

---

3) 我們提醒读者，在"正常的"热力学表达式中用 M 代替压力和用 H 代替体积，我們便得到适用于磁学情况的表达式．

4) H. A. Kramers, *Atti Congr. fis., Como*, 545 (1927); R. Kronig, *J. opt. Soc. Amer.* **12**, 547 (1926).

自由磁偶极子系統.假定磁偶极子之間沒有相互作用,磁偶极子与周围环境之間也沒有相互作用. 当加上外場H时,如在18-3节中解释过的一样,磁偶极子就会繞外場方向作进动. 事实上,这也是外場可以引起的唯一的作用. 这样,一个給定偶极子在外場方向上的分量将保持不变,也就不会产生磁化. 若要有磁化产生,就必須有一种通过它偶极子可以与环境交換能量的机制,因为只有这样偶极子才有可能沿外場方向排列起来. 例如,在外磁場H里一个偶极子μ_B从反平行的位置改变到平行的位置,此系統就必須消耗能量$2\mu_B H$. 在此指出下列事实对我們是有启发的:在液态空气溫度时,冰里的质子的磁矩需要好几个鈡头才能沿一磁場排列起来[5]. 这只是由于原子核与原子核之間以及原子核与周围环境之間的能量接触非常貧乏所引起的結果. 若将冰融化,弛豫时間則减小到几秒鈡. 在电子所引起的順磁物質里,在室溫下的弛豫时間只是在10^{-11}到10^{-6}秒之間变动. 我們要在此討論的主要是这类的物質.

在观測到順磁弛豫以前,瓦勒在1932年就这个題目写了一篇出色的理論文章[6]. 他得到結論說,应該将两种弛豫机制区分开来:

(i) 自旋-晶格弛豫,相当于外場比內磁場大的情况(参看下文).

(ii) 自旋-自旋弛豫,相当于外場比內磁場小的情况.

在討論这些机制之前,我們要着重說明它們之間的主要差别[7]. 在任一順磁物質里,每个自旋本身都是处在由邻近的偶极子所引起的有着起伏的磁場里. 这种內場H_i具有μ/a^3的数量級,此处a为几个埃,即是$H_i \simeq 1000$高斯. 例如,在鉄矾里H_i为450

5) E. A. Turner, A. M. Sachs, and E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, **76**, 465 (1949).

6) I. Waller, *Z. Physik*, **79**, 370 (1932).

7) 同时参看 A. H. Cooke, *Repts. Progr. Phys.* **13**, 276 (1950), p. 279 的脚注.

高斯[8]．現在若将 $\ll H_i$ 的外場加到这个系統上去，外場的作用只是使偶极子所看到的場的方向略有偏轉而已，它的大小基本上不变．这样，偶极子就繞着略微不同的方向进动，結果在外場方向上产生淨增磁化．在这种情况里产生磁化并不要求自旋与晶格有任何能量交換．不过，在自旋系統与外場之間有着能量交換．这里所描述的这种机制相当于上述情况(ii)．

另一方面，当加上一个恆定磁場 $H_e \gg H_i$，并且若使 H_e 增加一个小量，于是偶极子所看到的場的方向保持不变，不过它的大小却改变了．在这种情况下，只是当平行于外場的偶极子数增加了时才会出現磁化．这样有些自旋必定要从反平行排列翻轉到平行排列．这要求能量有所改变，这种改变是通过与晶格交換能量得来．

关于順磁弛豫的实驗是利用 (i) 和 (ii) 两种机制之和来解释的．很幸运的是可以很容易地把两者分开来：自旋-自旋弛豫是在較小磁場中測量出来的；弛豫时間为10^{-10}秒的数量級，測量用的頻率为若干兆周．自旋-晶格弛豫是在強磁場中在測量頻率低到可以将自旋-自旋弛豫忽略时測量的．自旋-晶格弛豫时間很強地与温度有关，随 T 下降而增加，但自旋-自旋弛豫时間则与温度无关．

20-3. 自旋-晶格弛豫

自旋-晶格弛豫的第一个理論是由戈尔特和克龙尼希以自旋之間的磁相互作用可以忽略的模型为基础所发展出来的[9]．他們得到熟知的德拜弛豫方程(参看习題 20-4)

$$\chi' = \chi_s/(1 + \omega^2\tau^2) \text{ 及 } \chi'' = \chi_s\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2) \quad (20\text{-}9)$$

虽然可以用这些方程来定性地描述測量結果，但用卡西米尔和杜

---

8) J. Volger, F. W. de Vrijer, and C. J. Gorter, *Physica*, **13**, 621 (1947).

9) C. J. Gorter and R. Kronig, *Physica*, **3**, 1009 (1936); R. Kronig, *Physica*, **5**, 65 (1938).

普瑞所发展的热力学理論可以得到更好的吻合[10]. 这个理論的基础是：与自旋-晶格相互作用相联系的弛豫时間比自旋-自旋弛豫时間要长得多，使我們能够認为自旋系統总是处在热力学平衡的状态.于是可以把自旋系統当作是一个与晶格系統分开了的、但又与之有能量接触的热力学系統. 自旋系統具有它自己的比热、温度等等. 与此不同，在上面講过的早期理論里则認为每一单个自旋与晶格有能量接触. 自旋系統的温度 T_s 不一定就是晶格的温度，可以如下看出此点. 考虑一个自旋为 1/2 的系統，在外場 H 的作用下在温度 T 与晶格达到平衡. 按玻耳茲曼統計我們于是具有 $N_p/N_a = \exp(2\mu_B H/kT)$，此处 N_p 和 N_a 分别代表平行于和反平行于 H 的自旋数. 当 H 陡然增加到 H' 时，晶格的温度仍旧保持为 T，要經过相当长的时間，N_p/N_a 之比才能調整到与新場相适应. 不过，若将上述玻耳茲曼分布中的 H 用 H' 代替，则可定出一个温度 T_s 使瞬时的自旋数适合于玻尔茲曼公式；在这种情况中的 T_s 便是自旋温度. 在上述例子中，在紧接外場增加之后，$T_s > T$；当时間增长后，T_s 便会接近于 T. 在交变磁場里，温度差 $\theta = T_s - T$ 也会是交变的，当自旋系統与晶格之間的热接触愈来愈好时，这种交变的幅度则愈来愈小. 只要 θ 不太大，便可将在短时間 dt 以内从晶格传到自旋系統的热量写作

$$dQ = -\alpha\theta dt \tag{20-10}$$

此处可以称 α 为自旋系統与晶格的热接触系数. 另一方面，对自旋系統而言，可以将热力学第一定律写成如下的形式

$$dQ = C_H(\partial T/\partial M)_H dM + C_M(\partial T/\partial H)_M dH \tag{20-11}$$

此处 C_H 和 C_M 分别为保持 H 和 M 为常值时的比热.对于如(20-6)型的外場可以写出

$$H(t) = H_c + H_0 e^{i\omega t}$$
$$M(t) = M_c + M_0 e^{i\omega t}$$

10) H. B. G. Casimir and F. K. DuPré, *Physica*, **5**, 507 (1938).

$$\theta = \theta_0 e^{i\omega t}$$

使得

$$-\alpha\theta_0 = i\omega[C_H(\partial T/\partial M)_H M_0 + C_M(\partial T/\partial H)_M H_0] \quad (20\text{-}12)$$

另一方面，

$$\theta_0 = (\partial T/\partial M)_H M_0 + (\partial T/\partial H)_M H_0 \quad (20\text{-}13)$$

从最后两个方程式消去 θ_0 我們便得到复磁化率

$$\chi^* = \frac{M_0}{H_0} = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \frac{1 + (i\omega/\alpha)C_M}{1 + (i\omega/\alpha)C_H} \quad (20\text{-}14)$$

認識到 $(\partial M/\partial H)_T$ 是靜态磁化率 χ_s，我們可以将 χ^* 的实部和虛部写作

$$\frac{\chi'}{\chi_s} = \frac{C_M}{C_H} + \frac{1 - C_M/C_H}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (20\text{-}15)$$

$$\frac{\chi''}{\chi_s} = \frac{(1 - C_M/C_H)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (20\text{-}16)$$

此处的弛豫时間 $\tau = C_H/\alpha$ 由自旋系統与晶格之間的热接触系数所决定。注意，高頻磁化率 χ' 除开包含德拜函数(20-9)之外，还包含有一个等于 C_M/C_H 的常数項。在 77°K 对八倍水的硫酸釓所作的一組頻散測量是一个典型的例子，示如图 20-1[11]。图中的点代表測量出来的点，曲綫則相当于方程式(20-15)；所以与卡西米尔-杜普瑞的理論吻合良好。在图 20-2 中給出了同一物質的吸收曲綫(方程 20-16)，也得到了良好的吻合。在高頻处的偏离(虛曲綫)是由于自旋-自旋弛豫已开始起作用。我們在此指出，近些时来在液态氦温度所作的实驗說明，在这种温度下的弛豫效应不能用单个弛豫时間来描述[12]。

不必进行关于細节的分析，从方程式(20-15)和(20-16)卽能明显地看出，弛豫測量也能提供关于自旋系統比热的知識[13]。

---

11) L. J. F. Broer and C. J. Gorter, *Physica*, **10**, 621 (1943).

12) H. C. Kramers, D. Bijl, and C. J. Gorter, *Physica*, **16**, 65 (1950).

13) R. J. Benzie and A. H. Cooke, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), **A 63**, 201 (1950).

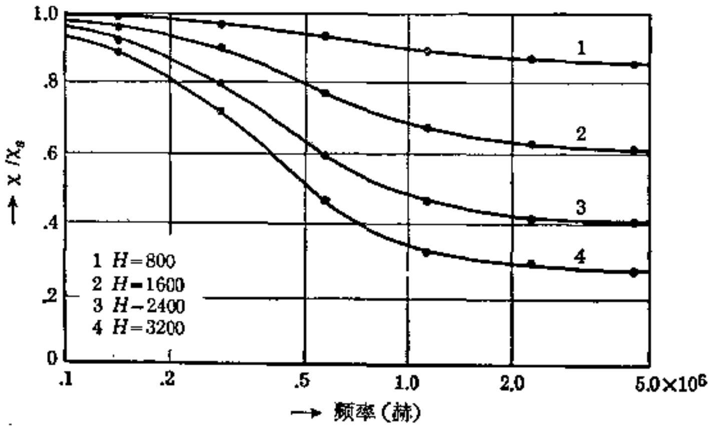


图 20-1. $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 在 77°K 的顺磁频散, 数字代表恆定的平行磁場 H_c. [取自于 Broer and Gorter, 参考 11]

对自旋-晶格弛豫时間的解释,是以自旋与晶格振动的相互作用为基础的. 瓦勒訊为有两种可能的机制; (i)由自旋系統吸收和发射声子, (ii) 自旋系統可以产生声子的非弹性散射,在这种步驟中一个声子被吸收了而发射出具有不同能量的另一个声子. 后一类的步驟类似于光学里的喇曼效应. 关于晶格振动可以与自旋系統起相互作用的各种方式的詳細討論,必須参考章末所列的文献. 我們可以指出, 这种理論可以满意地說明在液态空气温度下所观测到的弛豫时間;不过,在液态氦温度时,某些特性还无法解释.

20-4. 自旋-自旋弛豫

在图 20-2 中我們說明过, 在自旋-晶格吸收以上的高頻处曾观察到吸收 (虛曲綫). 这种吸收被解释为是由于自旋-自旋弛豫所引起的結果, 并且可以用下列公式来描述到目前为止已經获得的大多数实驗.

$$A_{自旋} = \frac{1}{2}\omega^2\tau_s\chi_s C_M/C_H \qquad (20-17)$$

与晶格弛豫时間不同的是, τ_s 与温度无关; 其数量級为 10^{-10} 秒.

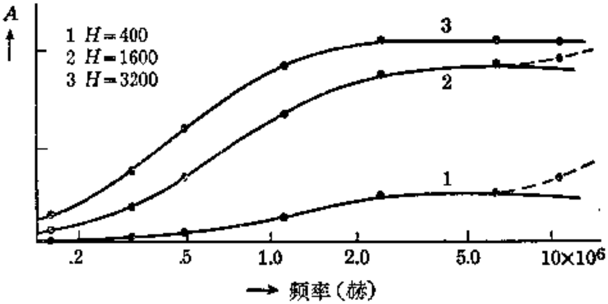


图 20-2.　$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 在 77°K 对于各种恆定值的平行場 H_c 的顺磁吸收,单位是任意的. 曲綫中的虛线被解释为自旋-自旋弛豫. [取自 Broer and Gorter, 参考 11]

从 (20-17) 可以断定,只能根据絕对吸收测量来确定 τ_s,而自旋-晶格弛豫时間則可从相对的測量里获得. 同时, 因为 τ_s 小,故要求用高頻来作測量.

关于解释 τ_s 的理論是很复杂的,我們必須請讀者參考文献[14]. 在此对 τ_s 值作一粗略的估計也就够了. 令 H_i 为在任一偶极子处由其它偶极子所引起的內場的均方根值.若偶极子为自由的自旋,則与 H_i 相联系的拉莫进动頻率等于 $\omega_L = (e/mc)H_i$. 于是我們可以断定,自旋改变其进动軸所需要的时間必定属于 $\tau_s \approx 1/\omega_L$的数量級. 从下表可以看出,此式的确給出了它的数量級.

表 20-1.　一些自旋-自旋弛豫时間和內場[a]

固　　　　体	H_i (高斯)	$\tau_{s实验}$(10^{-10} 秒)	$1/\omega_L$计算 (10^{-10} 秒)
$Fe(NH_4)(SO_4) \cdot 12H_2O$	450	1.1	1.2
$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	1380	0.57	0.4
$Cu(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	200	9.1	2.7
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	370	6.7	1.5

(a) 根据 A. H. Cooke, *Repts. Progr. Phys.*, **13**, 276 (1950) 复制.

14) 参看, 例如, L. J. F. Broer, *Physica*, **10**, 801 (1943); A. Wright, *Phys. Rev.* **76**, 1826 (1949); J. H. van Vleck, *Phys. Rev.*, **74**, 1168 (1948).

核 磁 共 振

20-5. 原子核的磁矩

一般說来，原子核具有一个角动量及与之相联系的磁矩。当我們談到“原子核自旋”I时，我們指的是，在任一标明了的方向上观察到的角动量分量的最大值，其单位为$\hbar$。这个方向可以是外磁場的方向；一般情况下我們将称这个标明了的方向为z軸。与(18-10)类似，总角动量由下式給定。

$$M_a = \hbar[I(I+1)]^{1/2} \qquad (20\text{-}18)$$

沿z方向的可能分量仍由一个磁量子数m_I决定，其値可为（比較18-11)

$$m_I = I, (I-1), \cdots -(I-1), -I \qquad (20\text{-}19)$$

与(18-12)类似，与$\boldsymbol{M}_a$相联系的磁矩μ由下式給定。

$$\mu = g(e/2M_pC)\boldsymbol{M}_a \qquad (20\text{-}20)$$

此处M_p为原子的質量，g为迴轉磁比率的倒数。μ沿外加磁場$\boldsymbol{H}$方向的最大分量为

$$(\mu_z)_{最大} = g(e/2M_pC)\hbar I = g\mu_n I \qquad (20\text{-}21)$$

此处$\mu_n = 5.049 \times 10^{-24}$尔格/高斯，称为核磁子。它的用处类似于在由电子所引起的磁矩里的玻尔磁子。

在外場$\boldsymbol{H}$中，磁矩会以拉莫頻率

$$\omega_L = -g(e/2M_pC)H \qquad (20\text{-}22)$$

作进动。其証明与在18-3节中对电子軌道进动所作的証明基本上一样，此处不再重复。注意，負号說明进动矢量的方向与$\boldsymbol{H}$的方向相反。

一个外加磁場也能使能級产生分裂。例如，考虑具有$I=\dfrac{3}{2}$的同位素Na^{23}。于是以$g\mu_n$为单位，μ沿磁場方向的可能分量便为

$$\frac{3}{2},\ \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2},\ -\frac{3}{2}$$

因为在磁場中一个偶极子 μ 的能量为 $-\mu_n H$，故我們得到四个能級，如图 20-3 所示。

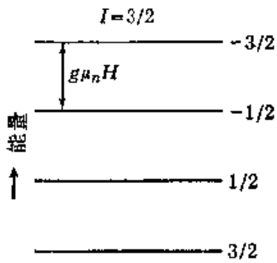


图 20-3．在磁場 H 中 $I=3/2$ 的四个塞曼能级；只是在相继的能级中才有可能发生跃迁，于是得到共振条件 (20-23)．

20-6．共振吸收所要求的条件

对磁偶极子輻射而言，在上述这些能級之間的跃迁是服从选择定则 $\Delta m_I=\pm 1$；所以只是在相邻能級之間才可能发生跃迁．据上所述可以断定，若交变磁場的角頻率 ω 使得

$$\hbar\omega = g\mu_n H = g(e/2M_pC)\hbar H \qquad (20\text{-}23)$$

则可能观察到共振现象．从(20-22)和(20-23)立即可以断定，所要求的頻率与拉莫頻率是完全一样的．对于一个 10^4 高斯的磁場，核磁共振頻率 $\omega_L/2\pi$ 是在从 1 到 50 兆周的射頻范围以內(参看表 20-2)．帕賽耳[15] 集体首先观察到，同时布洛赫及其合作者[16] 也独立地观察到这样的共振．

实驗是这样进行的：沿 z 軸方向加一可变的静态磁場 H_z，同

15) Purcell, Torrey, and Pound, *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946); Bloembergen, Purcell, and Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).

16) Bloch, Hansen, and Packard, *Phys. Rev.*, **69**, 127 (1946); **70**, 474 (1946); F. Bloch, *Phys. Rev.*, **70**, 460 (1946).

时在垂直于 H_c 的方向加一个振幅为 $H_0 \ll H_c$ 的射頻磁場. 于是, 当共振条件 (20-23) 得到满足时, 我們便观察到自旋系統对射頻能量的吸收. 參照图20-4可以說明采用垂直場装置的理由. 为簡单計, 考虑 $I = \frac{1}{2}$ 的自旋, 在恆定磁場 H_c 中产生了二个能級. 在較低的能級上, 偶极子的取向如图中所标明的一样. 同时, 偶极子以拉莫频率繞 H_c 在进动. 显然, 当观察到吸收时, 必定是在低能級与高能級之間发生了跃迁, 即是, 射頻場必定有机会把偶极子从平行位置翻轉到反平行位置, 反之亦然. 可以如下看出利用垂直于 H_c 的交变場的确可以达到这种目的; 若用如下表达式来代表所采用的交变場

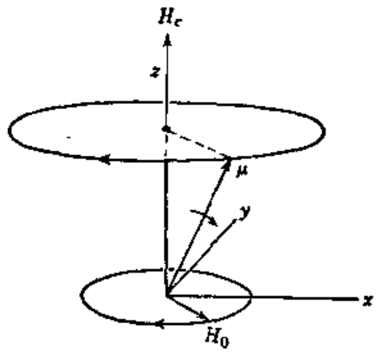


图 20-4. 說明由一个以拉莫频率轉动的磁場所引起的、作用于一个进动偶极子的恆定力矩.

$$H_x = 2H_0 \cos \omega t;\ H_y = H_z = 0 \qquad (20\text{-}24)$$

为了达到我們的目的, 将此交变場当作是两个轉动場的和是較方便的; 一个向右轉, 一个向左轉:

$$\begin{aligned} &\text{右}\quad H_x = H_0 \cos \omega t;\ H_y = H_0 \sin \omega t;\ H_z = 0 \\ &\text{左}\quad H_x = H_0 \cos \omega t;\ H_y = -H_0 \sin \omega t;\ H_z = 0 \end{aligned} \qquad (20\text{-}25)$$

若 $\omega = \omega_L$, 这两个轉动分量之一将追随进动着的偶极子, 使偶极子經常受到一个恆定轉矩的作用, 終于翻轉过来[17]. 另外的一个轉动分量显然不会产生什么影响. 讀者可以很容易地相信, 把偶极子从平行位置翻轉到反平行位置的几率与向相反方向翻轉的几率是相等的. 所以, 为了要观察到自旋系統对射頻能量的吸收, 重要

17) 关于跃迁几率, 参看 N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).

的是，低能級上的占据数要比高能級上的多一些．在热平衡时情形的确是这样，因为，当 $I=\frac{1}{2}$ 时，根据玻耳兹曼因子平行与反平行自旋数之比是，

$$N_p/N_a=\exp(g\mu_n H/kT)\simeq 1+g\mu_n H/kT$$

应該認識到的是，在低能級上的过剩自旋数通常的确是非常小的；例如，对于质子而言，$g=5.58$，我們得到，在室温时，若 $H\simeq 10^4$ 高斯，則 $N_p/N_a\cong 1+7\times 10^{-6}$．

20-7. 布洛赫方程和复磁化率

在解释核磁共振的实验中，下面要討論的布洛赫方程式[16]占据着一个中心的位置．此方程对复磁化率

$$\chi^*=\chi'-i\chi'' \qquad (20\text{-}26)$$

与頻率的函数关系提供了一种半經典的理論．让我們考虑一种含有磁性原子核的样品，沿 z 方向加一恆定磁場 H_c 并沿 x 方向加一小振幅交变磁場 $2H_0\cos\omega t$．根据已經解释过的理由，我們只考虑交变場的一个轉动分量，例如(20-25)中的左轉分量．所以

$$H_x=H_0\cos\omega t;\ H_y=-H_0\sin\omega t;\ H_z=H_c;\ H_0\ll H_c \qquad (20\text{-}27)$$

首先考虑单独由 $\boldsymbol{H}$ 場对一单个核磁偶极子 $\boldsymbol{\mu}$ 所产生的影响．按(18-17)我們可以写出

$$(\partial\mu/\partial t)_{場}=g(e/2M_pC)\boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{H} \qquad (20\text{-}28)$$

即是，单独由磁場所产生的影响只是使 $\boldsymbol{\mu}$ 繞 $\boldsymbol{H}$ 作拉莫进动．将单位体积內所有偶极子所受到的影响加起来，我們可以写出单独由磁場所引起的 $\boldsymbol{M}$ 的改变率，

$$(\partial\boldsymbol{M}/\partial t)_{場}=g(e/2M_pC)\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H}=\gamma\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H} \qquad (20\text{-}29)$$

对于由(20-27)所定义的磁場，我們具有

$$\gamma=g(e/2M_pC)\simeq\omega_L/H_c \qquad (20\text{-}30)$$

除开磁場的影响之外，对 $\boldsymbol{M}$ 的改变率作貢献的还有两个因素，即是，

（i）自旋-晶格相互作用

（ii）自旋-自旋相互作用

現在将考虑这两种相互作用的影响．假定系統在只有 H_c 作用时是处在热平衡，而 M_c 代表沿 z 方向的磁化強度．若将此磁場陡然关掉，則磁化強度将慢慢地趋近于零．同样，若将磁場陡然加上去，則要經过某一段时間后才能达到平衡值 M_c．在这种建立磁化的过程中，必定有某一部分的偶极子相对于外場而言从反平行位置翻轉到平行位置．因为这种步驟要求自旋系統的能量有所改变，这种建立磁化过程所需的时間将决定于自旋系統与晶格之間的热接触．于是，我們假定，由于自旋-晶格相互作用的結果，$\boldsymbol{M}$ 的 z 分量的改变率由下式給定

$$(\partial M_z/\partial t)_{sl} = -(M_z - M_c)/\tau_1 \tag{20-31}$$

此处下标 sl 指的是自旋-晶格相互作用；特征时間 τ_1 为自旋晶格弛豫时間．将(20-31)和方程（20-29）的 z 分量相加，我們便得到 M_z 的总改变率

$$dM_z/dt = \gamma[-M_xH_0\sin\omega t - M_yH_0\cos\omega t] + (M_c - M_z)/\tau_1 \tag{20-32}$$

这是布洛赫方程中的一个方程；另外两个方程是描写垂直分量 M_x 和 M_y 的改变率的表达式．为了写出 M_x 和 M_y 的表达式，認識下列事实是重要的：若原子核偶极子的 x 和 y 分量是完全无規则分布的，則 M_x 和 M_y 将为零．換句話說，我們感兴趣的是，在沒有加交变外場时与某 M_x 或 M_y 值相联系的寿命．現在，考虑两个相邻的全同偶极子 i 和 j．因为两者都繞着 H_c 在进动，j 将对 i 位置产生一个具有拉莫頻率的交变場，反之亦然．所以，可以发生 i 与 j 同时反向的跃迁（自旋交換），因而限制了偶极子在 i 态和 j 态的寿命．因为相互作用能 ΔE 的数量級为 μ_n^2/r^3，由海森伯測不准原理所給定的 τ_2 則为 $\tau_2 \simeq \hbar/\Delta E = \hbar r^3/\mu_n^2$．作为自旋-自旋弛豫时間布洛赫引入了特性时間 τ_2．他于是假定，由自旋-自旋相互作用所决定的 M_x 和 M_y 的改变率由下两式給出

$$(\partial M_x/\partial t)^*_{ss} = -M_x/\tau_2 \text{ 及 } (\partial M_y/\partial t)^*_{ss} = -M_y/\tau_2 \quad (20\text{-}33)$$

根据另外一种不同的观点我們可作如下的論断：除开外場以外，某一給定偶极子将受到由其近邻所引起的內場 $H_i \simeq \mu_n/r^3$ 的作用。我們于是預期进动頻率将具有一个范围 $\Delta\omega_L$，按共振条件(20-23)此处

$$\Delta\omega_L \simeq g\mu_n H_i/\hbar \simeq g\mu_n^2/\hbar r^3 \quad (20\text{-}34)$$

所以吸收带的寬度相当于一个特性时間 $2\pi/\Delta\omega$，这个特性时間与上面介紹过的 τ_2 基本上相同。不过应該注意的是，在此提到的与 τ_2 相联系的两种机制并不是完全一样的；例如，只是在完全相同的原子核之間才可能有自旋交換，而內場的观点总是可用的。

若我們将(20-29)中相应的分量方程与(20-33)相加，便得到下面的两个布洛赫方程

$$dM_x/dt = \gamma(M_y H_c + M_z H_0 \sin\omega t) - M_x/\tau_2 \quad (20\text{-}35)$$

$$dM_y/dt = \gamma(M_z H_0 \cos\omega t - M_x H_c) - M_y/\tau_2 \quad (20\text{-}36)$$

因为我們是将恆定磁場与振动磁場分別加在 z 方向和 x 方向，所以我們特別感兴趣的是，布洛赫方程(20-32)，(20-35)和(20-36)中的 M_z 和 M_x 的解。在此略去詳細的計算，我們得到[18]

$$M_z = \chi_C H_c \frac{1 + (\omega_L - \omega)^2\tau_2^2}{1 + (\omega_L - \omega)^2\tau_2^2 + \gamma^2 H_0^2\tau_1\tau_2} \quad (20\text{-}37)$$

$$M_x = \frac{1}{2}\chi_C\omega_L\tau_2 \frac{(\omega_L - \omega)\tau_2(2H_0\cos\omega t) + 2H_0\sin\omega t}{1 + (\omega_L - \omega)^2\tau_2^2 + \gamma^2 H_0^2\tau_1\tau_2} \quad (20\text{-}38)$$

此处 χ_C 是由居里定律給定的靜态磁化率。从复磁化率的定义可以断定（参看 20-4），

$$M_x(t) = \chi'(2H_0\cos\omega t) + \chi''(2H_0\sin\omega t) \quad (20\text{-}39)$$

比較(20-39)和(20-38)便得表达式

$$\chi' = \frac{1}{2}\chi_C\omega_L\tau_2 \frac{(\omega_L - \omega)\tau_2}{1 + (\omega_L - \omega)^2\tau_2^2 + \gamma^2 H_0^2\tau_1\tau_2} \quad (20\text{-}40)$$

---

* 下标 ss 代表自旋-自旋相互作用。——译者注

18) 参看 F. Bloch, *Phys. Rev.* **70**, 460 (1946); G. E. Pake, *Am. J. Phys.* **18**, 438 (1950).

$$\chi''=\frac{1}{2}\chi_C\omega_L\tau_2\frac{1}{1+(\omega_L-\omega)^2\tau_2^2+\gamma^2H_0^2\tau_1\tau_2} \qquad (20\text{-}41)$$

我們提醒讀者注意，如公式(20-5)所表示的一样，对射频能量的吸收是由 χ'' 决定的.

我們可以分开两种情况来討論所得到的結果.

(i) 交变場的振幅足够小以致 $\gamma^2H_0^2\tau_1\tau_2\ll 1$. 在这种情况中，$M_z$ 只是等于 χ_CH_c，即是等于靜态平衡値. 这就是說，虽然由于吸收了射頻能量，有过剩的自旋数从低能級轉到了高能級，但自旋-晶格弛豫足够快，使各能級上的占据数保持玻耳兹曼分布. 在这种情况中，χ' 和 χ'' 与频率的关系示如图 20-5. 注意，在这种情况中，吸收綫的半寬度是由自旋-自旋弛豫时間 τ_2 决定的；事实上，以角頻率来表示，半寬度等于 $1/\tau_2$.

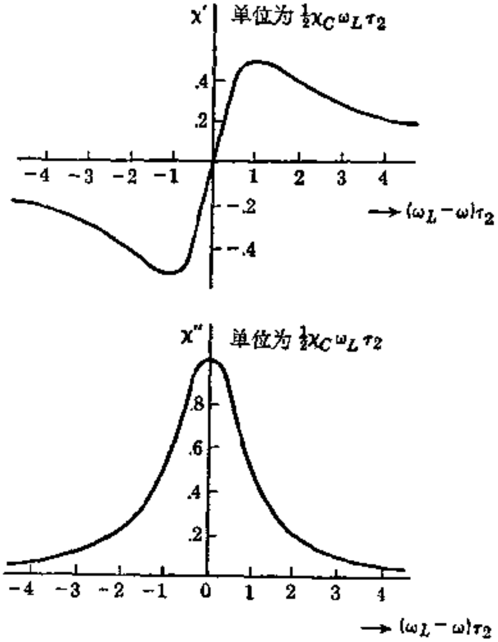


图 20-5. 在饱和可以忽略的情况中，复磁化率的实部(χ')和虚部(χ'')与$(\omega_L-\omega)\tau_2$ 的函数关系.

(ii) 相对于1而言若 $\gamma^2 H_0^2 \tau_1 \tau_2$ 不可以忽略时，则 $M_z < \chi_C H_c$，而 χ' 和 χ'' 两者的幅度都减小了．我們称这种情况为自旋系統的飽和；在这种情况中自旋-晶格弛豫不能使各能級的占据数保持玻耳兹曼分布．換句話說，由于对射頻能的吸收率高，自旋温度升高到超过了晶格温度．同时，吸收綫将变得較弱和較寬．

上面所給的布洛赫方程式是通过宏观考虑得来的．不过，利用統計力学，从微观观点出发也能推出比較复杂一些的但基本上相似的关系式[19]．

20-8. 分子运动对弛豫时間的影响

人們在文献里描写过几种測量 τ_1 和 τ_2 的方法[20]．τ_1 的測量是以共振吸收与自旋-晶格相互作用之間的竞爭为基础的(前者傾向于使不同能級上的占数相等，后者傾向于使它們保持玻耳兹曼分布)．从实驗得到的 τ_1 值是在 10^{-5} 到 10^4 秒之間变动，后一值是在低温冰中得到的[5]．为了解释实驗的結果重要的是認識到，τ_1和 τ_2 两者都强烈地受到原子迁移或原子运动的影响．例如，当一个核偶极子系統突然被曝露在靜态磁場 H_c 的作用下，考虑这个系統建立其磁化的过程．建立磁化的过程要求有偶极子跃迁，为了能够出现这样的情况，就要求交变磁場的頻率等于拉莫頻率．就这一点講来晶格振动的貢献是非常小的，因为其頻率太高（$\sim 10^{13}$ 秒$^{-1}$）．不过，至少在原子和分子在急剧地运动着的气体和液体中，則在拉莫頻率处的傅里叶分量的强度将測定 τ_1．在粘滞媒質中我們可以引入一个"相关时間"，对球形分子而言其定义为[21]

19) R. K. Wangness and F. Bloch, *Phys. Rev.*, **89**, 728 (1953).

20) 参看，例如，N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Ponnd, *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948); M. Soutif and R. Gabillard, *Physica*, **17**, 319 (1951); R. L. Conger and P. W. Selwood, *J. Chem. Phys.*, **20**, 383 (1952); H. C. Torrey, *Phys. Rev.*, **76**, 1059 (1949); E. E. Salpeter, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A 63**, 337 (1949); E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, **80**, 580 (1950).

21) 参看 Bloembergen, Purcell, and Pound, *loc. cit.*

$$\tau_c = 4\pi\eta a^3/3kT \qquad (20\text{-}42)$$

此处 η 为粘滞系数，a 为分子的半径；τ_c为使一个分子的周围环境产生相当大的改变时所需时間的量度．对于 20°C 的水，$\tau_c \simeq 3\times 10^{-12}$ 秒．弛豫时間 τ_1 由下式与 τ_c 和共振频率 ω_L 相联系

$$\frac{1}{\tau_1} = C\left(\frac{\tau_c}{1+\omega_L^2\tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1+4\omega_L^2\tau_c^2}\right) \qquad (20\text{-}43)$$

此处 c 为一常数，它包括与温度及频率无关的各种因素[21]．注意，若 $\omega_L\tau_c \ll 1$，则 $1/\tau_1 \simeq 3C\tau_c$，而当 $\omega_L\tau_c \gg 1$ 时，则 $1/\tau_1 \simeq 3C/2\omega_L^2\tau_c$；在居間的范围內，$\tau_1$ 在 $\omega_L\tau_c = 1/\sqrt{2}$ 处具有一个极小值$(\tau_1)_{极小} = 3\omega_L/2^{3/2}C$．

对于分子或原子运动的一个特殊模型，C 是可以計算的；也可以根据 τ_1 的极小值从实驗得到 C．在图 20-6 中給出了 τ_1 与 τ_c 的函数关系的一个例子．在液体及固体中，对广泛范围內的 τ_1 和 τ_c 值已經获得表达式(20-43)的实驗証明．在固体的情况中，τ_c 决定于原子的或空格点的扩散；这使我們能够利用核磁共振实驗来測定扩散系数．在下面我們还要回头来討論这一点．

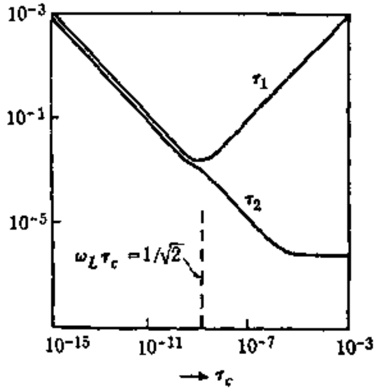


图 20-6．τ_1 和 τ_2 与相关时间 τ_c 的函数关系；τ_1 由(20-43)给定．[取自 Bloembergen, Purcell and Pound, 参考17]

作为分子运动对 τ_1 有影响的一个例子，我們可以指出，对于 20°C的水，$\tau_1 = 3.6 \pm 0.2$ 秒[22]（根据一种扩散机制計算出来的值为 3.4 秒[21]）；另一方面，对于 80°K的冰，我們得到 $\tau_1 \simeq 2.5$ 小时，吸收綫变得寬多了弱多了（比較 20-41）[23]．应該說明的是，

22) G. Chiarotti and L. Giulotto, *Phys. Rev.*, **93**, 1241 (1954).

23) E. A. Turner, A. M. Sachs, and E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, **76**, 465 (1949).

若有順磁离子存在时 τ_1 将会大大減小；这些离子的有效磁矩比原子核的磁矩要大 10^3 倍，在原子核自旋与周围环境之間建立热接触时，它們是非常有效的媒质。

自旋-自旋弛豫时間也与 τ_c 有关，如图 20-6 所示。試我們考虑一种固体，在非常低的温度时，因为原子的跳跃稀少，因而 τ_c 很长。于是自旋-自旋弛豫时間便会具有某一較小的界限值，例如 10^{-6} 秒。当温度上升后，一直到 τ_c 之値減小到与 τ_2 为同一数量級时，τ_2 将保持为一常数值，根据(20-41)綫寬也将是一个常数。当温度継續上升后，每单位时間內的自旋交換数将減少，因为在 τ_c 时間以內原子互为最近邻，而这个时間比自旋态的寿命要短。所以 τ_2 开始增加，并且将随 τ_c 減小而継續增加；在 τ_1 和 τ_2 两者都随 τ_c 減小而增加的 τ_c 値的范围以內，τ_1 和 τ_2 之值是近似相等的。

20-9. 对固体物理的一些应用

核磁共振实驗已經变成研究固体的物理性质的一种強有力的工具。虽然在此处不能討論詳細的情形，但可在此举出一些例子来說明这一点。

(i) 結构研究[24]. 偶极子之間的磁相互作用会影响一条共振吸收綫的寬度和結构。因为这种相互作用是由原子核之間的相对位置所决定的，故吸收綫的寬度及形状提供了关于固体結构的知識。在固体中碰到过的最簡单的情况，是当原子核以单个原子核对的形式出現时的情况，于是在某一給定原子核位置的有效磁場是由外加磁場 H_e 加上由与这个原子核配对的原子核

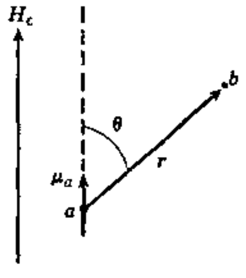


图 20-7. 說明在外加磁場 H_e 中，一个簡单的双自旋系統的組态.

24) Gutowski, Kistiakowski, Pake, and Purcell, *J. Chem. Phys.*, 17, 972 (1949).

所产生的内場决定的．参照图 20-7，令連接这两个原子核的矢量 $\boldsymbol{r}$ 与沿 z 方向的外加場 H_c 成一角 θ．为了要計算在 b 原子核位置处的有效磁場，我們利用在 $\boldsymbol{r}$ 处由一个偶极子 $\boldsymbol{\mu}$ 所产生的磁場的經典公式开始：

$$\boldsymbol{H}_a = 3r^{-5}(\boldsymbol{\mu}_a \cdot \boldsymbol{r})\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\mu}_a r^{-3} \qquad (20\text{-}44)$$

因为 $H_a \ll H_c$，原子核 b 所受到的有效場仍然是与 H_c 基本上平行的，卽是，我們感兴趣的仅仅是在 b 处所产生的 H_a 的 z 分量．更进一步，令自旋为 $\frac{1}{2}$，于是可以取 μ_a 为 $\frac{1}{2}g\mu_n$，其方向与 H_c 或平行或反平行．讀者可以很容易看到，在 b 处的有效場为

$$H_{有效} = H_c \pm (g\mu_n/2r^3)(3\cos^2\theta - 1) \qquad (20\text{-}45)$$

此处出現 ± 符号是由于自旋 a 有两种可能取向．所以，对于 H_c 的任一給定方向（相对于晶軸），在 b 处的場有两个可能值，于是产生两个可能的共振頻率．事实上，按照（20-45），两个値之間的裂距应等于 $(g\mu_n/r^3)|3\cos^2\theta - 1|$ 高斯．我們必須在此指出，在量子力学理論中的裂距为此値的 3/2 倍[25]．

上述这种类型的簡单的双自旋系統，在相当好的近似程度上，已在水合物如 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$，$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 等等以及固态的 1,2-二氯乙烷里的质子中体現出来了．作为一个例子，我們在图 20-8 里举出了对后一化合物在固态中在 90°K 所測出的共振綫．实綫代表測出的吸收綫；空圈代表考虑了由于相邻原子核及磁場的非均匀性所引起的額外加寬后，在 $r = 1.70°$ 埃处使之平滑了的吸收綫．右边的实点代表在 $r = 1.72$ 埃处的吸收綫．关于更复杂的情形可以参考在书目中引用过的文献．我們可以在此提到的是，$I > \frac{1}{2}$ 的原子核具有电四极矩，于是若在原子核处有电場梯度存在时，在总能量的表达式中就会出現一項四极矩能量．在固体中这一項将使共振綫产生分裂，根据这种分裂可以获得关于晶体場

25) G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **16**, 327 (1948).

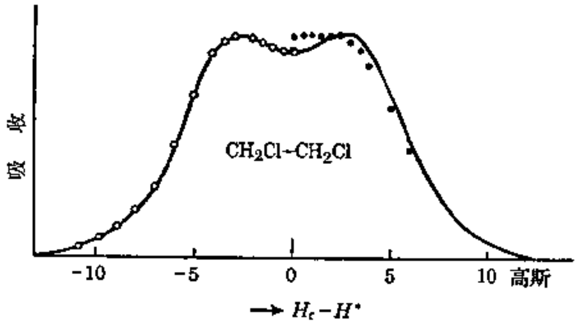


图 20-8．固态 1，2-二氯乙烷 (CH_2Cl-CH_2Cl) 在 90°K 的质子磁共振吸收．实线代表实验数据．空圈代表在 $r=1.70$ 埃处的计算值，实点代表在 $r=1.72$ 埃处的计算值．[取自 Gutowski, *et al.*, 参考 24]．

梯度的对称性的知識[26]．

(ii) 固体中的分子轉动[27]．在液态和气态中，我們通常研究的是窄狭的吸收綫，它們一般是分辨得很清楚的；这是由于在这些情况中 τ_c 小因而使得 τ_2 (及 τ_1) 值大所引起的結果．但是在固体中，τ_c 大，τ_2 小因而吸收带較寬．不过，在某些固体中，若温度够高时，分子团可以进行轉动．所以，測量綫寬随温度而变狭的情况，便可能观察到这种轉动的开始．

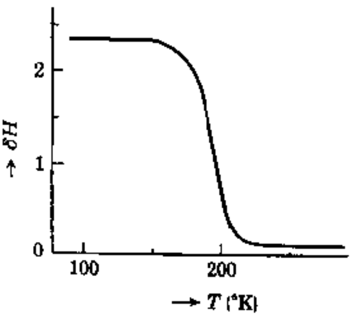


图 20-9．金屬鈉中 Na^{23} 的核共振线宽与 T 的函数关系．[取自 Gutowski, 参考 27)]．

(iii) 金屬中的核共振．在图 20-9 里我們画出了金屬鈉中的 Na^{23} 共振綫的寬度．在高温的寬度为 0.05 高斯，大概是由于場

26) H. E. Petch, D. W. L. Smellie and G. M. Volkoff, *Phys. Rev.*, **84**, 602 (1951); *Can. J. Phys.*, **30**, 270 (1952); G. M. Volkoff, *Can. J. Phys.*, **31**, 820 (1953); H. E. Petch, N. G. Crana, and G. M. Volkoff, *Can. J. Phys.*, **31**, 837 (1953).

27) H. S. Gutowski and G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **18**, 162 (1950).

的不均匀性所引起的。如上面已解释过的理由，在 190°K 处的轉变可以解释为与鈉晶格中空格点的扩散相联系的。根据轉变温度以及曲綫的斜率，古陶斯基得到自扩散的激活能为 9.5 ± 1.5 千卡[28]。根据諾尔伯和斯利奇特的分析，从核共振测出来的扩散系数及其与温度的关系，与根据直接的扩散测量所得者吻合良好[29]。拖尔雷对扩散效应提出了一个詳細的理論[30]。

我們在此可以提到奈特的发现：在相同的磁場中，金属中的共振頻率高于同一同位素在化学化合物中的共振頻率[31]。这种效应是由于传导电子的順磁性在原子核位置处产生的局部場所引起的結果[32]。

关于把核共振应用到合金中的有序-无序現象，可以参看布略姆伯根和罗兰的文章[33]。

20-10. 原子核磁矩的测定

用测量与磁場 H 相联系的共振頻率的办法，我們便基本上测定了所研究的原子核的 g 值；这是从（20-23）可以立即断定的結果。所以，当原子核自旋 I 为已知时，我們便能从关系式 $(\mu_z)_{最大}=g\mu_n I$ 計算出原子核磁偶极矩的最大分量；通常称这个分量为以核磁子 μ_n 为单位的原子核的磁矩（实际上，此磁矩等于 $g\mu_n[I(I+1)]^{1/2}$）。在表 20-2 中列出了一些原子核的磁矩，以及在 10^4 高斯的磁場中的共振頻率，其单位为兆周/秒。現在，共振方法是一种最准确的测定磁矩的方法。

28) H. S. Gutowski, *Phys. Rev.*, **83**, 1073 (1951).
29) R. E. Norberg and C. P. Slichter, *Phys. Rev.*, **83**, 1074 (1951); 同时参看 R. E. Norberg, *Phys. Rev.*, **86**, 745 (1952).
30) H. C. Torrey, *Phys. Rev.*, **92**, 962 (1953).
31) W. D. Knight, *Phys. Rev.*, 76, 1259 (1949).
32) Townes, Herring and Knight, *Phys. Rev.*, **77**, 852 (1950).
33) N. Bloembergen and T. J. Rowland, *Acta Metallurgica*, **1**, 731 (1953).

表 20-2．原子核的磁矩，单位为核磁子 $\mu_n = 5.049 \times 10^{-24}$ 尔格/高斯

原子核	I	磁矩 gI	在 $H = 10^4$ 高斯时的共振频率，单位为兆周/秒
中子	1/2	−1.9135	29.1
H^1	1/2	2.7935	42.6
Li^7	3/2	3.2571	16.5
Na^{23}	3/2	2.2178	11.3
Al^{27}	5/2	3.6419	11.1
Cu^{63}	3/2	2.2266	11.3
Cu^{65}	3/2	2.3850	12.1
Cl^{35}	3/2	0.8222	4.2

其它的共振及弛豫效应

20-11. 順磁共振

順磁共振或电子自旋共振与核自旋共振类似．把 (20-23) 中的 M_p 换成电子質量便得到这种共振的共振条件，于是

$$\omega_L = g(e/2mc)H_c \tag{20-46}$$

因为电子的質量比 M_p 要小 $\sim 10^3$ 倍，故对于同一磁場，共振頻率比核磁共振頻率要高 $\sim 10^3$ 倍．对于一个自由电子，若将 H 用高斯来表示，則 $\omega_L = 2.8026H$ 兆周/秒．扎沃斯基首先在順磁盐 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 中观察到了順磁共振[34]．在結晶固体中所作的順磁共振研究，对晶体电場提出了很多精确的知識．在布利尼和斯提文斯的一篇文章里对此作了一个总結[35]．其它的研究涉及自由根、坑陷着的电子、金属中的传导电子、以及激发了的分子．我們只預备連系到有色心和施主能級作一些討論．

在 15-6 节里我們已看到，可以把碱金属卤化物晶体中的 F 心当作是在負离子空格点上坑陷着的一个电子，这个电子为围繞着

34) E. Zavoisky, *J. Phys. U.S.S.R.*, **9**, 211, 245, 447 (1945).

35) B. Bleany and K. W. H. Stevens, *Repts. Progr. Phys.*, **16**, 108 (1953).

它的六个正离子所共有. 可以預期这些电子能产生电子自旋共振現象,事实上的确是这样. 这种吸收綫很寬. 例如,在加了过剩鉀使之增色的 KCl 里,已經观察到寬 54 高斯的共振綫(我們通常采用一固定頻率的垂直交变場,并使恆定部分慢慢扫过共振),而 g 因子为 1.995[36]. 現在,若我們根据对无規分布的 F 心之間的偶极子相互作用計算綫寬时,寬度将只有 0.1 高斯.不过,用 F 心电子与周围的原子核 K^{39} 和 K^{41} 之間的相互作用来解释观察到的共振綫的,一些尝試已經成功. 例如,利用 K^{39} 的核磁矩为 $0.3910\mu_n$ 及 K^{41} 的核磁矩为 $-0.2145\mu_n$ 的事实,根据上述概念我們会預期,把 K^{39} 換成 K^{41} 时应該产生一較窄的吸收綫. 在用X射綫照射过的 $K^{41}Cl$ 里(包含百分之 99.2 的 K^{41})我們观察到了一个 36 高斯的綫寬. 如果只有最近邻的K原子才能产生相互作用,則綫寬只能是 31 高斯;大概与次一层的氯原子之間的相互作用也能在某种程度上对綫寬作出貢献.

在 15-6 节里我們也曾提到过,根据观察到的 g 因子和綫寬我們得出結論:只用純 s 态的波函数不能精确地描写 F 心的电子;波函数里也含有軌道动量不为零的分量.

在 n 型和 p 型硅里也观察到了电子自旋的共振綫[37]. 这些共振綫显示了超結构,这是由于电子自旋和这个电子所从属的原子的核自旋之間的相互作用所引起的. 一般說来,若原子核的自旋为 I,我們将获得 $(2I+1)$ 条共振綫;观察到的綫数与此規律一致. 在高施主浓度时,吸收綫将变窄而裂距也就消逝;这是由于施主能級电离化了的結果,剩下来的共振綫被認为是由于传导电子所引起的.

---

36) A. F. Kip, C. Kittel, R. A. Levy, and A. M. Portis, *Phys. Rev.*, **91**, 1066 (1953); 同时参看 C. A. Hutchinson, *Jr. Phys. Rev.*, **75**, *1769* (1949).

37) 参看,例如, A. M. Portis, A. F. Kip, C. Kittel, and W. H. Brattain, *Phys. Rev.*, **90**, 988 (1953).

20-12. 鉄磁共振和弛豫

就原則上講来，鉄磁共振实驗与原子核和电子的自旋共振实驗是很相似的。将一种物质的通常为圓形薄板的样品，放在微波腔內，使之受到角頻率为 ω 及小振幅 H_0 的交变磁場的作用。同时平行于样品面加一相当強的直流磁場 H_c，使磁化強度达到飽和。可以認为磁化強度矢量 M_f 是在繞 H_c 作进动，对于某一給定頻率 ω，可以改变 H_c 使进动頻率等于 ω；于是便从微波場里吸收了能量。

格里菲斯首先观察到了鉄磁共振[38]。我們一看到这种結果就会企图根据順磁共振条件(20-46)来解释。不过，我們这样得到的 g 值比自由电子的值 $g\simeq 2$ 要大得多。基特耳曾証明[39]，对于一个圓板形样品而言，若 H_c 与板面平行，共振条件将由

$$\omega_L = g(e/2mc)(BH)^{1/2} \quad (20\text{-}47)$$

所給定（B = 磁通量）。若采用这个公式，所得到的 g 值与自由电子的值是很靠近的。作为一个例子，我們在图 20-10 里举出了在 24,000 兆周/秒測量的鎳鉄氧体的鉄磁共振吸收綫。

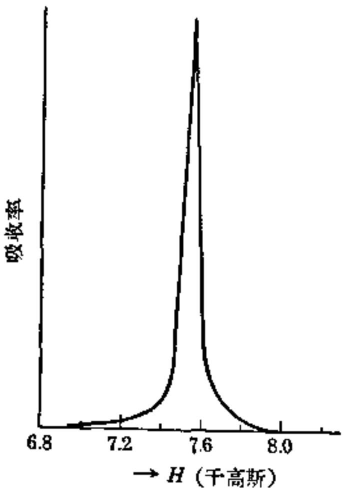


图 20-10. 鎳铁氧体在 24,000 兆周/秒处的铁磁共振线。[取自 Yager, Galt, Merrit and Wood, *Phys. Rev.*, **80**, 744 (1950)]

一般說来，鉄磁共振的理論与实驗的吻合是良好的；不过，对于观察到的很大的綫寬度(～100 高斯)的解释仍然是可疑的[40]。因

38) J. H. E. Griffiths, *Nature*, **158**, 670 (1946).
39) C. Kittel, *Phys. Rev.*, **71**, 270 (1947); **73**, 155 (1948).
40) C. Kittel, *J. Phys. rad.*, **12**, 291 (1951); J. H. van Vleck, *Physica*, **17**, 234 (1951).

为綫寬是由弛豫效应决定的（比較 20-41），这种困难刺激了对鉄磁弛豫的研究；在阿布腊汉斯的文章中（E. Abrahams, *Advances in Electronics and Electron Physics*, **7**, 47 (1955)）可以找到关于这个課題的参考文献.

对于反鉄磁固体，共振頻率刚好是在实驗能测量的极限范围以外．可以从基特耳的反鉄磁共振理論里找到[41]之所以如此的理由．他根据一个双次晶格模型証明，在居里点以下的共振頻率是双値的，由下式給定．

$$\omega_0/\gamma = H \pm [H_A(H_A + H_{mf})]^{1/2} \qquad (20\text{-}48)$$

此处 $\gamma = g(e/2mc)$，H 为外加磁場，H_A 为一个次晶格的各向异性場，H_{mf} 为分子場．所以对于 MnF_2 而言，这里 $H_A \approx 9000$ 高斯而 $H_{mf} \simeq 10^6$ 高斯，我們便得到 $\omega_0 \simeq 10$ 厘米$^{-1}$ [42].

但是，在 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 里观察到了反鉄磁共振的双値，其反鉄磁居里温度为 4.3°K，所以在这个化合物里有相当微弱的分子場[43].

20-13. 鉄氧体中的起始磁导率与頻率的关系

因为在高頻应用中对于鉄磁絕緣体如鉄氧体有着极大的兴趣，对这种物質的高頻特性正进行着广泛的研究．具体說来，我們感兴趣的是起始磁导率与頻率的关系，因为起始磁导率基本上决定了电磁波在这种物質里的传播．与鉄磁共振实驗不同，在这种实驗里不用静态磁場；我們在一个交变磁場里用退了磁的样品测量复磁导率

$$\mu^* = \mu' - i\mu'' = B/H \qquad (20\text{-}49)$$

我們注意到，复磁导率是通过关系式 $\chi^* = (\mu^* - 1)/4\pi$ 与复磁

---

41) C. Kittel, *Phys. Rev.*, **82**, 565 (1951).
42) F. Keffer, *Phys. Rev.*, **87**, 608 (1952).
43) Ubbink, Poulis, Gerritsen, and Gorter, *Physica*, **18**, 361 (1952)；关于理论参看 J. Ubbink, *Physica*, **19**, 9 (1953).

化率 χ^* 相联系的。我們感兴趣的是从零到 10^4 兆周/秒的頻率范围。

在对热压結 Ni-Zn 和 Mn-Zn 鉄氧体所作的这种测量中，斯略克发现，当頻率的数量級达到 5—100 兆周以上的范围时，則这些物质的損失将达到很高[44]。μ' 对頻率曲綫的形式类似于图 20-11

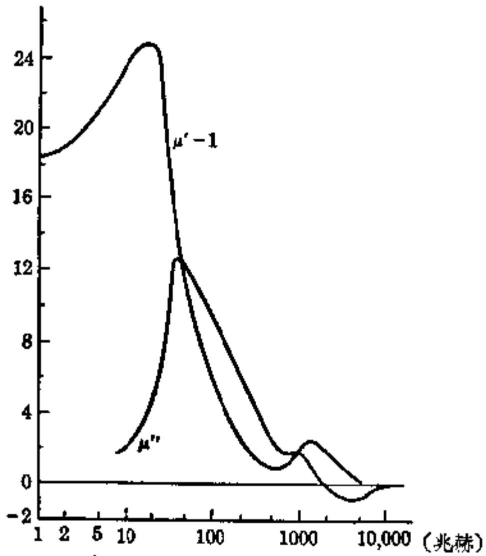


图 20-11. 陶瓷铁氧体 A 在退磁状态时 $(\mu'-1)$ 和 μ'' 与频率的相依关系。[取自 Rado, Wright, and Emerson, 参考 47]

中所給的曲綫，不过他只观察到了一个极大值。μ' 首先增加的事实指出这是一种共振現象，尽管 μ' 沒有变成 <1（即 $\chi'<0$）的事实指出这同时也是一种弛豫現象。斯略克按下述方式解释了这种共振現象：按照朗道和利弗希茨的說法，晶体的各向异性場相当于一种內場 H_i[45]。所以在多晶体中的每一小晶体里，电子自旋以拉

44) J. L. Snoek, *New Developments in Ferromagnetic Materials*, Elsevier, New York, 1947.

45) L. Landau and E. Lifshitz, *Phys. Z. Sowjetunion*, 8, 153 (1935).

莫頻率繞 H_i 作进动．加上一个拉莫頻率的交变磁場，若这个磁場具有一垂直于 H_i 的分量时，便会出現鉄磁共振．与在加了靜态磁場所获得的"感应的"共振不同，我們称之为"自然的"共振[46]．

最近期間，腊多等对"陶瓷鉄氧体 A"(Ferramic A) 作了一些有意义的同一类型的实驗，这种物質是主要包含鎂鉄氧体的几种氧化物的热压結混合物[47]．所得到的 $(\mu'-1)$ 和 μ'' 曲綫如图 20-11 所示．我們看到，在这种情况中出現了两个共振峯，一个在 50 兆周/秒附近，另一个在 1000 兆周/秒附近．当他們用埋在腊里的小粒子(～0.5 微米)作同样实驗时，他們观察到，50 兆周的共振不見了．同时，前此他們曾經証明过，这样大小的粒子其行为基本上象一些单疇的粒子．根据这些結果他們得出結論說，50 兆周的共振是与疇壁的移动相联系的，而 100 兆周的共振則是由于疇的轉动所引起的．这些現象的理論尚未定型，此处将不作討論[48]．

参 考 文 献

E. Abrahams, "Relaxation Processes in Ferromagnetism", *Advances in Electronics and Electron Physics*, **7**, 47 (1955).

A. H. Cooke, "Paramagnetic Relaxation Effects", *Repts. Progr. Phys.*, **13**, 276 (1950).

K. K. Darrow, "Magnetic Resonance," *Bell System Tech. J.*, **32**, 74, 384 (1953).

C. J. Gorter, *Paramagnetic Relaxation*, Elsevier, New York, 1947.

H. S. Gutowski, "Nuclear magnetic resonance," *Ann. Revs. Phys. Chem.*, **5**, 333 (1954).

J. Van den Handel, "Paramagnetism," *Advances in Electronics and Electron Physics*, **6**, 463 (1954).

W. D. Knight, "Electron Paramagnetism and Nuclear Magnetic Resonance in Metals," in *Solid State Physics*, Academic Press, New York, Vol. **2**, 1956.

G. E. Pake, "Nuclear Magnetic Resonance Absorption," I and II, *Am. J. Phys.*, **18**, 438, 473 (1950).

46) G. T. Rado, *Revs. Mod. Phys.*, **25**, 81 (1953).

47) G. T. Rado, R. W. Wright, and W. H. Emerson, *Phys. Rev.*, **80**, 273 (1950).

48) E. Abrahams, *Advances in Electronics and Electron Physics*, **7**, 47 (1955)，对目前的情况作了总结．

G. E. Pake, "Nuclear Magnetic Resonance," in *Solid State Physics*, Academic Press, New York, Vol. **2**, 1956.

G. T. Rado, "Ferromagnetic Phenomena at Microwave Frequencies," *Advances in Electronics*, **2**, 251 (1950).

J. Smit and H. P. J. Wijn, "Physical Properties of Ferrites," *Advances in Electronics and Electron Physics*, **6**, 70 (1954).

J. L. Snoek, *New Developments in Ferromagnetic Materials*, Elsevier, New York, 1947.

"International Conference on Spectroscopy at Radiofrequencies," *Physica*, **17**, 169—484 (1951).

"Washington Conference on Magnetism," *Revs. Mod. Phys.*, January 1953.

Conference on Defects in Crystalline Solids, held at the H. H. Wills Physical Laboratory, University of Bristol, July 1954.

习　　题

20-1．考虑一个自感 L 和一个电阻 R 的串联装置，証明这个系统的导纳 G 与频率的函数关系是由下式给定的，

$$G(\omega) = \frac{G(0)}{1+\omega^2\tau^2} - i\frac{G(0)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$

此处 $\tau = L/R$。注意这个表达式与根据德拜方程(20-9)所得的 χ 是类似的。

20-2．証明在低频时顺磁吸收比频散要灵敏一个数量级。

20-3．如在 20-1 节中提到过的一样，χ' 和 χ'' 不是相互独立的；事实上，若对于所有的频率 ω，两者中的一个为已知，则可以从克瑞麦斯关系算出另外的一个：

$$\chi'(\omega_0) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega\chi''(\omega)d\omega}{(\omega^2-\omega_0^2)} \quad 和 \quad \chi''(\omega_0) = -\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega_0\chi'(\omega)d\omega}{(\omega^2-\omega_0^2)}$$

(a) 証明德拜方程（20-9）滿足这些关系式；对卡西米尔-杜普瑞方程(20-15)和(20-16)作同样的証明。

(b) 利用下述暗示对克瑞麦斯关系式给出一个証明：加以一具有 δ 函数形式的磁场

$$H(t) = \delta(t) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \cos\omega t\, d\omega$$

相应的磁化强度便是

$$M(t) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty (\chi'\cos\omega t + \chi''\sin\omega t)d\omega$$

然而，当 $t<0$ 时我们必须有 $M(t)=0$；而且，$\cos\omega t$ 为 t 的偶函数 $\sin\omega t$ 为 t 的奇函数。所以，我们必须要求 $t>0$ 时

$$\int_0^\infty \chi' \cos\omega t \, d\omega = \int_0^\infty \chi'' \sin\omega t \, d\omega = f(t)$$

根据这些知识，利用傅里叶积分的反演式推証克瑞麦斯关系式。

20-4．本题要求根据戈尔特和克龙尼希的顺磁弛豫理论推出德拜方程。考虑无相互作用的 N 个 1/2 自旋。加上一恒定磁場 H_c．在平衡时 $N_aP_{ap}=N_pP_{pa}$ 此处 N_a 为平行于 H_c 的自旋数，P_{ap} 为从反平行取向到平行取向的跃迁几率。首先証明，若 $\mu_BH_c\ll kT$，

$$P_{ap}-P_{pa}=(\mu_BH_c/kT)P \quad 此处 \quad P=P_{ap}+P_{pa}$$

（注意，P 与 H_c 有关．）其次假定

$$H(t)=H_c+H_0e^{i\omega t} \quad 和 \quad P_{ap}=(P_{ap})_{H_0=0}+\left(\frac{\partial P_{ap}}{\partial H}\right)_T H_0e^{i\omega t}$$

此处 $H_0\ll H_c$．写出与磁場 $H(t)$ 相适应的关于 $(\partial N_p/\partial t)$ 和 $(\partial N_a/\partial t)$ 的方程式。计算相当于一个交变場的磁化强度 M_0，并証明

$$\chi=M_0/H_0=\chi_{静态}(1+i\omega\tau)^{-1} \quad 此处 \quad \tau=1/P$$

此表达式给出德拜方程(20-9)。

附　　录

A. 平衡的热力学条件

当一个物理系統不是处于热平衡时，它会通过一些不可逆的过程最后趋于平衡. 热力学第二定律的一般形式可写作

$$TdS \geqslant dE + pdV \tag{A-1}$$

此处 pdV 代表此系統所作的功. 若此功是属于力学性质的，p 和 V 則代表压力和体积，但对别种类型的功，它們則代表其它的量，例如极化強度和場強度，等等. 在 (A-1) 中的等号只适用于平衡态. 視我們选取什么外参量恆定不变，我們可以从 (A-1) 推出平衡的条件. 应該着重指出的是，表达能量守恆的热力学第一定律，对可逆过程及不可逆过程都适用，即是

$$\delta Q = dE + pdV \tag{A-2}$$

計有下列各种情况：

(a) $\delta Q = 0$　这指的是与世界其余部分隔絕的系統，它与周围环境不可能有热量交換. 此条件給出

$$TdS \geqslant 0 \text{ 若 } \delta Q = 0 \tag{A-3}$$

所以，对这种系統，熵只能增加或保持不变；即是，在平衡时这种系統的熵达到极大值.

(b) 維持在定体及定温的系統　在这些条件下，我們从(A-1)得出結論，$TdS - dE \geqslant 0$，或者

$$dF = d(E - TS) \leqslant 0 \text{ 若 } V, T \text{ 为常数} \tag{A-4}$$

此处 F 称作亥姆霍玆自由能，或者如本书中所作的一样，简称作自由能. 注意，在这种情形中，达到平衡时 F 必須为最小.

(c) 維持在定压及定温的系統　在固体物理中这是最常見的一种情形. 从(A-1)可得

$$dG = d(E + pV - TS) \leqslant 0 \text{ 若 } p, T \text{ 为常数} \quad \text{(A-5)}$$

此处G称作吉布斯自由能或热力学势．在本书所討論的许多問題中有許多是使F为最小而不是使G为最小；其理由是：若p为大气压，則与dE及TdS比較时，pdV一項通常是可以忽略的．换句話說，只要压力足够低以致对晶体的性质沒有影响时，这样的处理是合理的．事实上，若$p=0$，則条件(A-4)和(A-5)全等．

B．在一个盒子中的粒子的波动力学

若允許一个粒子在一維空間运动．在$0<x<L$中令此粒子的势能为零，并令当$x\leqslant 0$及$x\geqslant L$时势能为无穷．薛定諤方程为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (2m/\hbar^2)E\psi = 0 \quad \text{(B-1)}$$

此处E为此粒子的总能量，在所討論情形中即是动能．一般解为

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \text{其中} \quad k^2 = (2m/\hbar^2)E$$

边界条件要求

$$\psi = 0 \text{ 若 } x = 0 \text{ 以及 } x = L$$

第一个条件使得$A=-B$；这样留下来的只是$\sin kx$型的解．利用第二个边界条件，我們只选出那些解，其中

$$\sin kL = 0 \text{ 或 } k_n = n\pi/L \quad \text{其中} \quad n = 1, 2, 3, \cdots$$

这些解

$$\psi_n = C\sin(n\pi x/L) \quad \text{(B-2)}$$

为駐波．对于每一个n值，与能量

$$E_n = \hbar^2 k_n^2/2m = \hbar^2\pi^2 n^2/2mL^2 \quad \text{(B-3)}$$

相对应有一波函数ψ_n．必須注意，$\hbar k$代表此粒子的动量．显然，能譜由分立的能級組成，能級之間的距离与L^2及n^2有关．(B-2)中的常数C可以从如下的要求获得：若已知一个粒子是在ψ_n态，則它在$x=0$到$x=L$之間出現的几率必定等于1，即是

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = 1 \quad \text{(B-4)}$$

对在边长为 L 的三維立方势能盒子中的一个粒子，其解仍旧为駐波

$$\psi(x, y, z) = C\sin(n_x\pi x/L)\sin(n_y\pi y/L)\sin(n_z\pi z/L) \quad \text{(B-5)}$$

此处 n_x, n_y, n_z 为 $\geqslant 1$ 的整数;其能級为

$$E_{n_xn_yn_z} = (\hbar^2\pi^2/2mL^2)(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{(B-6)}$$

由波函数 (B-5) 之一所描写的一个粒子，我們說它处在一个給定的"态". 注意,一个能級可以与許多态对应; 例如,整数值 (112), (121),(211)虽然代表不同的波函数,但却与同一个能級对应. 于是称这个能級为三重簡并的.

在 p 和 $p+dp$ 之間的一个动量值可以与多少个可能的波函数对应? 注意到(B-6) 代表 $p^2/2m$ 的事实,我們可以求得此数. 我們可写(B-6)作

$$p^2L^2/\hbar^2\pi^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \equiv R^2$$

与从 R 到 $R+dR$ 范围对应的各整数組的数目为

$$\frac{1}{8}4\pi R^2dR = 4\pi p^2dpL^3/h^3 \quad \text{(B-7)}$$

因为前面选取了这些整数为正，故此处出現因子 $\frac{1}{8}$. 与每一組整数 n_x, n_y, n_z 对应有一个波函数，即一个态; 在此未包括自旋. 注意,可以如下解释(B-7): 将动量空間分成体积为 h^3 的小格子; 每个小格子便相当于每单位体积内有一个可能的波函数.

C. 不可分辨的粒子及泡利原理

考虑在一个一維势能盒子中的两个微弱相互作用着的粒子，并令在盒子中势能为零. 盒子中的单个粒子的薛定諤方程为

$$d^2\psi/dx^2 + (2m/\hbar^2)E\psi = 0 \quad \text{(C-1)}$$

令此方程的解为 ψ_a, ψ_b, ψ_c, $\cdots$,对应于能量 E_a, E_b, E_c, $\cdots$. 对于两个粒子的系統,我們有

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\right)\psi(x_1, x_2) = 0 \quad \text{(C-2)}$$

我們让讀者去証明，此方程的可能解为单粒子解的乘积：

$$\psi_a(x_1)\psi_b(x_2) \text{ 和 } \psi_b(x_1)\psi_a(x_2) \tag{C-3}$$

前者所描写的情况是，粒子 1 在 ψ_a 态而粒子 2 在 ψ_b 态；后者相当于粒子 1 在 ψ_b 态而粒子 2 在 ψ_a 态．注意，两个解均与同一能量 $E = E_a + E_b$ 对应．从数学的眼光看来，解 (C-3) 的任意綫型組合仍为 (C-2) 的一个滿意的解．不过，从物理的眼光看来，只有两个可以接受的綫型組合，即是，

$$\psi_S = \psi_a(x_1)\psi_b(x_2) + \psi_b(x_1)\psi_a(x_2) \tag{C-4}$$

和

$$\psi_A = \psi_a(x_1)\psi_b(x_2) - \psi_b(x_1)\psi_a(x_2) \tag{C-5}$$

在(C-4)中，交换粒子的坐标后波函数保持不变，我們称之作对称波函数．在反对称波函数 (C-5) 中，交换坐标 x_1 和 x_2 使符号改变．从无穷多的可能数学解中只选取(C-4)和(C-5)的物理原因，是基于两个粒子的不可分辨性原理．换句話說，从一个物理实驗中我們可以断定一个粒子在 ψ_a 态而另一个则在 ψ_b 态；但不可能根据实驗区分开两种可能的解 $\psi_a(x_1)\psi_b(x_2)$ 及 $\psi_b(x_1)\psi_a(x_2)$．这个原理于是排斥了将这些粒子"标明"号碼的可能性．可以将此原理用数学方法表达如下：令 $\psi_{1,2}$ 为描写两个粒子系統的波函数，并令 $\psi_{2,1}$ 代表从 $\psi_{1,2}$ 通过交换 x_1 和 x_2 而获得的波函数，我們于是要求

$$|\psi_{1,2}|^2 dx_1 dx_2 = |\psi_{2,1}|^2 dx_1 dx_2 \tag{C-6}$$

因为这两种表达式中的任意一个給出了在范围 dx_1 中找到一个粒子而在范围 dx_2 中找到另一个粒子的几率．于是，不可分辨性原理对两个粒子的波函数作了如下的对称性要求：

$$\text{或者 } \psi_{1,2} = \psi_{2,1} \tag{C-7}$$

$$\text{或者 } \psi_{1,2} = -\psi_{2,1} \tag{C-8}$$

注意，(C-4)和(C-5)分别滿足了(C-7)和(C-8)；可以証明，(C-4)和(C-5)为具有这些特性的唯一的解．

在自然界有两种类型的粒子：对于一类粒子，两粒子的波函

数总是对称的；对于另一类粒子，其两粒子的波函数总是反对称的。一种具体的粒子究竟該属于那一类必須根据实驗来决定。电子、质子及中子要求具有反对称函数。用反对称波函数来描写的粒子具有如下的基本特点：根据（C-5）可以断定，若 $\psi_a=\psi_b$，即若两个粒子均处于同一个态，则 ψ_A 等于零，即是，不存在这种情况。将上述論証推广到多粒子系統，我們得到如下的結論：

在一种由反对称波函数描写的粒子系統、如电子系統中，一个"态"只能被一个粒子占据。这就是泡利不相容原理。

此处所用的"态"一詞必須在下述意义方面加以补充：一个电子的完全波函数不仅包含空間坐标 x, y, z，而且也包含自旋，后者可以具有两个可能值。所以若波函数 ψ_a 和 ψ_b 中包含了自旋，则上述結論的措辞是正确的。若把一个态当作是只由其空間坐标所描写的态，则泡利原理应讀作：不能有两个以上的电子占据一个給定态。服从泡利原理的粒子系統引出了费米-狄喇克統計。由对称波函数描写的粒子系統引出了玻色-爱因斯坦統計，在后一情形中，对占据一个給定态的粒子数沒有限制。

D. 費米統計

考虑一个粒子系統，其可能的波函数（态）及能級为已知。令 $\epsilon_1, \epsilon_2, \cdots, \epsilon_i\cdots$ 代表能級，并令 $Z_1, Z_2, \cdots Z_i\cdots$ 代表与这些能級对应的可能态（包括自旋）数。假定粒子之間的相互作用很弱，因而系統的总能量 E 等于粒子分开时的能量之和。統計力学的基本問題是这样的：給定质点的总数 N 及总能量 E，各能級的最可几的占据数 $n_1, n_2, \cdots n_i, \cdots$ 是多少？显然，

$$\sum_i n_i = N \text{ 及 } \sum_i n_i\epsilon_i = E \tag{D-1}$$

同时，在此問題中我們感兴趣的只是其值在 E 以下的那些能級；这使牵涉到的可能态的总数为

$$Z_{总} = Z_1 + Z_2 + \cdots + Z_i + \cdots + Z_E \tag{D-2}$$

此处 Z_E 为能級 E 的可能态数.

要解决上面所陈述的間題，就必須決定单个粒子在一給定态中的几率. 我們将采用一个"先天几率相等"的假設，卽假定在 Z_E 个可能态中沒有偏重. 換句話說，任意一个粒子在一个給定态的几率就是

$$p = 1/Z_E \tag{D-3}$$

更进一步，我們只限于討論服从泡利原理的粒子，卽只討論費米-狄喇克統計.

在各能級上的占据数为 $n_1, n_2, \cdots$ 时的几率 $P(n_1, n_2, \cdots)$ 等于什么? 考虑 Z_i 个盒子及 n_i 个无法分辨的球，并假定每个盒子可以装一个球或者沒有球($Z_i \geqslant n_i$). 对于一种具体的分布(例如盒子 1 是空着的，盒子 2 是装滿了的，盒子 3 是装滿了的，等等)的几率显然是 p^{n_i}. 不过，一般說来球的分布方法有 W_i 种，卽是，分布的方式数刚好等于盒子中有 n_i 个装了球和 $(Z_i - n_i)$ 个空着的可能組合数. 所以

$$W_i = Z_i!/[n_i!(Z_i - n_i)!]$$

于是在 ϵ_i 中找到 n_i 个粒子的几率是

$$P(n_i) = p^{n_i}W_i = p^{n_i}Z_i!/[n_i!(Z_i - n_i)!]$$

类似的論証适用于其它的能級，所以

$$P(n_1, n_2 \cdots) = p^N W_1 W_2 \cdots \equiv p^N W \tag{D-4}$$

注意，p^N 为一常数，同时，W 的极大値将决定最可能的情况. 我們于是必須找到一組值 $n_1, n_2, n_3 \cdots$，使与此組值对应的 W 值为极大. 不过，使 $\log W$ 为极大将更为便利. 假定所有牵涉到的量都 $\gg 1$，应用斯特林定理，我們可以写出

$$\log W = \sum_i \log W_i = \sum_i [Z_i \log Z_i - n_i \log n_i - \\ - (Z_i - n_i)\log(Z_i - n_i)] \tag{D-5}$$

对数目 n_i 中的小改变 δn_i 而言，若 W 为极大，我們必須有

$$\delta \log W = \sum_i [-\log n_i + \log(Z_i - n_i)]\delta n_i = 0 \tag{D-6}$$

不过，这些改变 δn_i 并不是彼此独立的，它們应該满足从(D-1)推导出来的輔助条件

$$\delta N = \sum_i \delta n_i = 0 \text{ 及 } \delta E = \sum_i \epsilon_i \delta n_i = 0 \qquad \text{(D-7)}$$

利用拉格朗日待定乘子的方法，根据(D-6)和(D-7)我們可以写出

$$\delta \log W - \alpha \sum_i \delta n_i - \beta \sum_i \epsilon_i \delta n_i = 0 \qquad \text{(D-8)}$$

此处 α 和 β 为待定常数．現在若我們选取 α 和 β 使得和数(D-8)中 δn_k 和 δn_j 的系数为零，卽是

$$\log[(Z'_k - n_k)/n_k] - \alpha - \beta\epsilon_k = 0$$

$$\log[(Z_j - n_j)/n_j] - \alpha - \beta\epsilon_j = 0$$

因为我們具有可以决定 α 和 β 的两个方程，这总是可能的．現在除开其中的两个以外所有的改变 δn_i(因为有两个輔助条件)是独立的．若我們把 δn_k 和 δn_j 当作是彼此有关的，显然只是当对于所有的 i 值下式得到满足时(D-8)才能满足：

$$\log[(Z_i - n_i)/n_i] - \alpha - \beta\epsilon_i = 0 \qquad \text{(D-9)}$$

所以

$$n_i = Z_i/(e^{\alpha+\beta\epsilon_i} + 1) \equiv Z_i F(\epsilon_i) \qquad \text{(D-10)}$$

如在附录E中証明过的一样，β 必須全等于 $1/kT$，此处 k 为波耳兹曼常数．表达式(D-10)为費米-狄喇克分布．α 的值决定于条件 $\sum_i n_i = N$.

注意，若 $e^\alpha \gg 1$，則对所有的 ϵ_i 值可以忽略(D-10)分母中的1一項，費米分布簡化作波耳兹曼分布；这种情形我們称之为非簡并的气体．若 $0 < e^\alpha < 1$，卽是，若 α 为負，則气体为簡并的，并且至少在低能量范围，分母中的1一項必須保留；金属中的传导电子就属于这种情形．

E. 玻耳兹曼关系

我們将証明，在附录D中所引入的可能組合数 W 是与此系統

的熵有关联的. 若对一个系統加入少量热量 δQ. 根据热力学第一定律,这将使系統的能量发生改变

$$\delta E = \delta Q - p\delta V \tag{E-1}$$

此处 $p\delta V$ 为此系統所作的功. 另一方面,若总能量为 E, 我們可写出

$$\delta E = \sum_i \epsilon_i \delta n_i + \sum_i n_i \delta \epsilon_i \tag{E-2}$$

必須強調的是,只是当体积改变时,能級才可能产生一改变 $\delta\epsilon_i$;这是根据附录 B 中的討論可以断定的. 因为 $p = -\partial E/\partial V$, 于是可以把 (E-2) 中的最后一項写作

$$\sum_i n_i \delta \epsilon_i = \sum_i n_i \frac{\partial \epsilon_i}{\partial V} \delta V = -p\delta V \tag{E-3}$$

我們便得到結論

$$\delta Q = \sum_i \epsilon_i \delta n_i \tag{E-4}$$

考虑这样一个問題: 若通过可逆的过程对一个系統加入少量的热量 δQ,則相应的 $\log W$ 将改变多少? "可逆的过程"一辞指的是,此系統連續地处于热平衡,即是,在加入 δQ 的整个过程中, W 为一极大値. 当我們保持粒子的总数恆定不变时,利用(D-8)便得

$$\delta \log W = \beta \sum_i \epsilon_i \delta n_i = \beta \delta Q \tag{E-5}$$

在加入这个系統的小量热 δQ 与由此产生的 $\log W$ 的改变之間,显然存在着一个簡单的关系. 現在 $\delta \log W$ 为一全微分,即是,

$$\delta \log W = \sum_i \frac{\partial}{\partial n_i} (\log W) \delta n_i$$

所以 $\beta\delta Q$ 也必須为一全微分. 根据热力学我們知道, δQ 本身并非一全微分, 但 $1/T$ 为一积分因子. 所以, $\beta = 1/kT$, 此处 k 为一常数,代替(E-5)我們可以写出

$$k\delta \log W = \delta S \text{ 或 } S = k \log W + \text{常数} \tag{E-6}$$

这是有名的联系熵 S 和 $\log W$ 的玻耳兹曼关系. k 的值必須通过

与实验比较来获得，结果为波耳兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-16}$ 尔格·度$^{-1}$.

上述 W 和熵 S 是与能量分布有关系的，在本书中将它們写作 W_{th} 与 S_{th}，下标代表“热”，使它們有别于 W_{cf} 和 S_{cf}；后两者分别指的是由于粒子在空間的可能排列所引起的組态熵和混合熵.

F. 几个常见的物理常数*

物 理 量	数 值
阿伏伽德罗数 N	$(6.025438\pm0.000107)\times10^{23}$/克分子
电子电荷 e	$-(4.802233\pm0.000071)\times10^{-10}$静电单位
电子静止质量 m	$(9.107208\pm0.000246)\times10^{-28}$克
普朗克常数 h	$(6.623773\pm0.000180)\times10^{-27}$尔格·秒
$\hbar=h/2\pi$	$(1.054206\pm0.000028)\times10^{-27}$尔格·秒
光速 c	$(2.9979022\pm0.0000086)\times10^{10}$厘米/秒
法拉第常数 $F=Ne$	$(2.893556\pm0.000021)\times10^{18}$ 静电单位/克分子
电子荷质比 e/m	$(1.758897\pm0.000032)\times10^{7}$实用单位/克
电子的康普顿波长 $\lambda_{ce}=\hbar/mc$	$(24.260666\pm0.000354)\times10^{-11}$厘米
第一玻尔半径 $a_0=\hbar^2/me^2$	$(5.291508\pm0.000035)\times10^{-9}$厘米
电子的经典半径 $r_0=e^2/mc^2$	$(2.817515\pm0.000056)\times10^{-13}$厘米
氢原子量	1.0081284 ± 0.0000030
质子电子质量比	1836.1388×0.0339
玻耳兹曼常数 k	$(1.3802565\pm0.0000615)\times10^{-16}$尔格/度
气体常数 R	$(8.31696\pm0.00034)\times10^{7}$尔格/克分子·度
玻尔磁子 $\mu_B=e\hbar/2mc$	$-(0.92712031\pm0.0000219)\times10^{-20}$ 尔格/高斯
相应于1电子伏特的电磁波波长 $\lambda_0\left(\frac{hc}{\lambda_0}=E\right)$	$(12396.44\pm0.174)\times10^{-8}$厘米
相应于1电子伏特的电磁波频率 $\nu_0(h\nu_0=E)$	$(2.418357\pm0.000032)\times10^{14}$/秒

* 本表系譯者取自谢希德、方俊鑫著“固体物理学”(上册)第392—393页.

相应于 1 电子伏特的	
电磁波波数 $k_0(hk_0c=E)$	(8066.832 ± 0.113)/厘米
相应于 1 电子伏特的能量 E	$(1.601864\pm0.000024)\times10^{-12}$尔格
相应于单位波数的	
能量 $E(hk_0c=E,\ k_0=1)$	$(1.985742\pm0.000054)\times10^{-16}$尔格
相应于 1 里德伯单位的能量 E	13.60353 ± 0.00210 电子伏特
相应于能量为 1 电子伏特的	
电子速度 $v\left(\frac{1}{2}mv^2=E\right)$	$(5.931099\pm0.000055)\times10^{7}$厘米/秒
相应于 1°K 的能量 E	
$(kT=E, T=1°\mathrm{K})$	$(8.616562\pm0.000357)\times10^{-5}$电子伏特
相应于 1 电子伏特的温度 T	
$(kT=E, E=1$ 电子伏特$)$	(11605.556 ± 0.480)°K
洛喜密脱数 n_0	$(2.687444\pm0.000067)\times10^{19}$/厘米^3
相应于 1 电子伏特的磁场 H	
$(ehH/(2\pi mc)=E)$	8.64×10^{8}高斯

内 容 索 引

α带 406
F心 406 起
  g因子 559
  发光 412
  理论计算 411
  集聚胶体 423
  模型 409，410
  磁共振 559
  磁学性质 412
F带 411 起
F'心 413 起，418，419
F'带 413，419
K带 411，412，413
n型半导体 337
p型半导体 337
M带 423
R带 423
V心 406，424，425
X射线
  布喇格方程 15
  冯·劳厄方程 14
  合金 120
  劳厄法 21
  位错密度 106
  转动晶体法 21
  线加宽 32
  实验方法 20
  衍射 11
  结构因子 19
  原子散射因子 12，15，22
  粉末法 21
  强度 17
  产生色心 425

一 画

一级相变 203，223
一维双原子链 58
一维晶格比热 56
一维等同原子链 49，52

二 画

二元合金 113
二价杂质(离子晶体) 188，190，195
二级相变 203，221
二极管理论 381
二重轴 7
二维方晶格比热 63

三 画

三角点阵 8
三角晶系 7
三重轴 6
三斜点阵 8
三斜晶系 7
三维晶格比热 61
刃型位错 97
马锡森规律 299
马德隆常数 129，143
  闪锌矿 129
  纤维锌矿 130
  氯化铯 129

四 画

六角点阵 8
六角晶系 8
六角密堆结构 66
六重轴 7
切应力临界值 92
无规行走 77，112
无限溶解度 115
无辐射跃迁 433
比特粉末图 514
比热
  $3d$ 电子 292
  一维晶格 56
  二维方晶格 63

三维晶格 61
反常 36
有序合金 120, 124
自由电子 230
杜隆、珀替 36
定体 34
定压 34
致恩截止 48
致恩、卡曼 50
铁电体 212
铁磁金属 36
爱因斯坦 38
区域熔化 351
巴丁-肖克莱公式迁移率 356
巴尔内特方法 505
巴克豪森跳跃 513
巴鲁迪理论 463 起
双交换机制 534
双滞迴线 225
戈尔特、克龙尼希理论 565
戈德斯米特半径 138
中子衍射 23, 206, 207, 219, 527
贝特理论 125, 127
内场 154, 156, 169, 212, 217, 562
少数载流子 368
水化能 179
升华能 75, 135, 296
化学势垒层 379
分子场 500, 509, 561
分凝系数 350
介电损失 162
介电常数 145
气体 152
复 162
铁电体 203
碱金属卤化物 158, 173
反尖晶石结构 529
反向电流 376, 386
反转过程 316, 322
反映心 8
反射系数
电子 240
金属 258
反射面 7
反铁电物质 214, 229
反铁磁共振 561
反铁磁物质 520 起, 524
反铁磁性
MnO 结构 527
MnO 的磁性 521
双子晶格 522
多余衍射线 521
物质 520, 524
超交换作用 527
涅耳理论 522
涅耳温度 521, 524
反常比热(见多余比热) 506, 536
长程有序 3, 121

五 画

立方晶系 7
主电导率 30
冯·劳厄方法 21
冯·劳厄方程 14
闪烁计数器 449
闪锌矿结构 133, 140
半导体
n 型 337
p 型 337
分凝系数 350
元素 345
少数载流子寿命 368, 371
功函数 341
电子分布 331 起
电子自旋共振 559
电子能级简併 342
本征 345
区域熔化 351
同极键 346
共价键 346
有效质量 361
杂质 345
迁移率 352, 356, 357
受主能级 349
表面态 382 起
非极化 345

金属间化合物 371
浮带区熔 351
施主能级 348
热电子发射 340 起
能隙 364 起
辐照效应 352
霍耳效应 352
霍耳迁移率 355 起
功函数
半导体 341, 375, 376
金属 234, 241, 243, 245, 255
正交点阵 8
正交晶系 7
正晶格矢量 275
正确原子 121
本征电导 333
本征场致发光 446
本征半导体 334 起, 345
本征费米能级 336
布里渊区
边界 286
电子运动 267, 286, 291, 292
晶格振动 52, 56
布里渊函数 491
布洛赫 $T^{3/2}$ 定律 512
布洛赫方程 548
布洛赫定理 261
布洛赫法(见晶体轨道法) 259
布洛赫函数 261, 277, 280
布洛赫、格吕奈森公式 319
布洛赫壁 517, 518, 519
布喇格反射 287
布喇格-威廉姆斯理论 121
布喇菲点阵(或晶格)
三角点阵 8
三斜点阵 8
六角点阵 8
正交点阵 8
四角点阵 8
体心四角 8
体心立方 8
体心正交 8
底心正交 8
底心单斜 8
单斜 8
面心立方 8
面心正交 8
简单立方 8
对称元素 6,7
n 重轴 7
二重轴 7
三重轴 6
六重轴 7
反映心 8
反射面 7
四重轴 7
对称面 7
转动、反映轴 8
对称面 7
弗洛凯定理 261
弗伦克耳缺陷 72
离子晶体 177
弗朗克-康登原理 432
弗朗克-瑞德源 109
边界散射
声子 322, 324
四角点阵 8
四角晶系 7
四重轴 7
卡西米尔、杜普瑞理论 540
卢瑟福散射 357
外斯分子场 502 起, 508, 511
外斯假设 500
外斯畴 201, 512
代替式合金 113
付蚀坑 108
电子
有效质量 207 起, 285, 342, 361, 363
在固体中的射程 461, 480
迁移率 360
交换相互作用 510
纵向质量 363
被中性杂质散射 357
被声子散射 314, 355
被离子散射 356

真空能级 231
电子比热 203
电子分布 331 起
电子极化率 147 起
电子散射
杂质 357
声子 314, 355
离子 356
电子亲合势 341, 376, 397, 398, 400
电导率
半导体 352 起
合金 120, 313
金属 300, 310, 312, 314, 318
洛伦兹理论 230
索莫菲理论 305
离子晶体 174, 191, 194
德鲁理论 230
电压增益 392
电、光致发光 445
电阻率
T^5 定律 318
与压力的关系 314
与温度的关系 310, 317
马锡森规律 299
布洛赫-格吕奈森公式 319
极小点 320
合金 313
金属 299 起
电离能 135, 141, 142
电致伸缩 203
电流增益系数(α) 391
电荷补偿原理 443
发光 429 起
F心 412
无辐射跃迁 433
双分子过程 435
电、光致发光 445
电荷补偿原理 443
本征场致发光 446
自激发 430
无辐射跃迁 433
弗兰克-康登原理 432
共激活剂 443
亚稳态 434
助熔剂 442
抑制剂 430
余辉 429
余辉曲线 436
铊激活 KCl 437
格登-颇耳效应 445
热致发光 436
衰减机制 434
载流子注入 447
猝灭效应 441
硫化物磷光体 441
荧光 429
磷光 429
磷光体 429
发射极 389

六 画

次级电子
与入射角的关系 462
巴鲁迪理论 463
分类 451
决定产额的因素 473
波动力学理论 468
金属 463, 471
施主能级的影响 478
绝缘体 472
原电子 450
真次级电子 452
产额曲线一般形式 453
逸出机制 473
温度效应 475
简单理论 455
普适产额曲线 458
惠丁通定律 456
汤姆逊效应 330
交换积分 509 起, 520
闭合磁畴 515
场
内场 153, 210, 212, 217
内场常数(见内场)
分子场 500, 509, 561, 562
反作用场 156, 172, 213

有效磁场 554, 555
各向异性场 562
空穴场 172, 214
洛伦兹内场 155, 217
晶体场 493, 494
场致发射 247
扩散
化学 83, 351
自 81
机制 81
空位 82
非均匀 84
系数 76, 77
填隙原子 77
碱金属卤化物 184, 186
激活能 77
轨道冻结 493, 517
压电体 202
压缩系数 35, 131
共价键 28, 346
共振吸收 169
共激活剂 443
亚稳态 434, 436, 440
亚铁磁性(见铁氧体)
灰锡 345
吉布斯函数 567
过渡族元素 492
有序
长程 121
短程 125
有序、无序
转换 119
布喇格-威廉姆斯理论 121
有序合金 119
比热 120, 124
电导率 120
有限溶解度 115
有效质量 271, 272, 285, 361
有效玻耳磁子 491, 506, 507
有效磁场 554, 555
阴极发光 429
弛豫时间
电子 301, 302, 305
电介质 163
自由电子 300, 309, 355
自旋、自旋 539, 549, 554
自旋、晶格 539, 549, 554
费米能级处 307
吸收 248
同极键 28, 346
同素异形体 67
尖晶石结构 529
光电导 400, 417
光电效应
金属 253
碱金属卤化物 421 起
光吸收
R带 423
共振吸收 169
铊激活 KCl 437
紫外 400 起
碱金属卤化物 400 起
光学支 59
光谱劈裂因子 485
导带 273
价带 332
收集极 389
休谟-饶塞里合金 117, 118
合作现象
合金 124
铁电 209, 210
铁磁 482, 502
合金
二元 113
中子衍射 23
贝特理论 125, 127
无限溶解度 115
长程序理论 121
长程序参量 121
代替式 113
电阻率 120
正确原子 121
布喇格-威廉姆斯理论 121
休谟-饶塞里 117, 118
有序 119
有限溶解度 115

合作现象 124
多余比热 120，124
多余衍射线 119
组态熵 116
相图 117
维伽定律 114
能带理论 118
短程序理论 125，127
短程序参量
离解能 114，116
琼斯理论 118
超结构 119
错误原子 121
各向同性 31
各向异性 29，30，516 起
多余比热
合金 120，124
铁电 212，228
铁磁 506，536
多余衍射线 119，521
杂质半导体 336 起，345
红外吸收
Ge、Si 366
离子晶体 61，160
色心
F心(参见F心) 406 起
F带 411 起
F' 心 413 起，418，419
K带 411，412，413
M带 423
R带 423
V心 406，424，425
自由电子 230
比热 230
功函数 234
场致发射 247
有效数 272
在磁场中的哈密顿量 494
自由程 308
弛豫时间 300，309，355
光电效应 253
杜什门-里查孙方程 241
肖特基效应 246
顺磁性 237
逆磁性 239，498
能量分布 232
索莫菲模型 231
费米-狄喇克分布 232
费米能级 233
接触电势 251
魏德曼-弗兰兹定律 230
自发极化 201
自发磁化 500
自扩散 81，184
自旋交换 549
自旋、自旋弛豫 539，549，554
自旋系统饱和 552
自旋、晶格弛豫 539，549，554
自旋温度 541
自然共振 563
自然角频率 169
自激发 430
迁移率
电子 333，352
离子 196，200

七 画

冷发射(见场致发射)
应力分量 88
应变分量 88
杜什门-里查孙方程 241，247，248
杜隆-珀替定律 36
极化 146，171
电子 146，168
自发 201
取向 150
离子 146，150
顽电 202
强度 146，157
能量 182
极性轴 204
抑制剂 430，449
坑陷
硫化锌 444
克劳修斯-莫索提公式 157，215，216
克龙尼希-潘纳模型 264 起

克瑞麦斯-克龙尼希关系 538, 564
劳厄方法(见冯·劳厄方法)
劳厄方程(见冯·劳厄方程)
声子 314
  反转过程 316, 322
  电子、声子碰撞 315, 324
  边界散射 322, 324
  杂质散射 322, 324
  声子、声子碰撞 321
  非谐耦合 321, 324
  牵引 317
  能量 315
声学支 59
连续媒质 41
张量、张量效应 31
助熔剂 442
肖特基
  线 247
  势垒层 376
  效应 246
  缺陷 71, 178
位错
  Ge、Si 中 352
  刃型 97
  切应力临界值 92
  付蚀坑 108
  弗兰克-瑞德源 109
  曲线 93
  点缺陷的源与谷 73
  网络 105
  形成能 102
  局割 98
  应力场 100
  组态熵 102
  复合 99
  非守恒运动 99
  相互作用 103
  柏格斯矢量 94
  密度 96, 106
  嵌镶结构 107
  螺型 100
体心立方
  点阵 6, 8
  结构 6, 8
体心四角点阵 8
余辉 429
余辉曲线 436, 439
希土族离子 492
纵向质量 363

八 画

底心正交点阵 8
底心单斜点阵 8
泡利原理 237, 568
泡令半径 138
波矢量 50
波函数
  布洛赫 261, 277, 280
  对称和反对称 569
  原子 283
泊松方程 376
空穴 274
  有效质量 364
  迁移率 360
  寿命 371
  密度 335
空位 71
  对 75, 76, 189
  金属 68, 73, 76
  离子晶体 176, 181, 189
空间点阵 7, 8
单电子近似 259
单斜点阵 8
单斜晶系 7
拉莫进动 487
拉莫频率 488
转动轴 7
转动、反映轴 8
转动晶体法 21
势垒层
  化学 379
  肖特基 376
  厚 379
  物理 377
  金属、半导体 376
  金属、金属 375

欧姆定律　193，298
取向极化　149，150，172
范性
　变形　89
　弯曲　106，352
范符累克顺磁　492
范德瓦耳斯
　力　28
　晶体　28
表面
　电荷　155
　吸附　248
　态　328 起
态密度　279，288，292
　铜　291
　绝缘体　334
奈特效应　557
居里-外斯定律　203，206，207，500，
　504
居里定律　490
居里温度
　反铁磁(见涅耳温度)　24
　铁电　203
　铁磁　500，503，508
饱和极化　151，172，211
饱和磁化　507
　铁氧体　529
弥散力　28
非化学比组分　28，406 起
非正常比热(见多余比热)
非均匀扩散　84
非谐耦合　321，324
非竖直跃迁　365
非晶态　2
非简并能级　280
周期边界条件(见循环边界条件)
固体分类　27，29
固溶体(见合金)
　居间　113
　终端　113
易磁化方向　515
罗息盐　204
金刚石
　物理常数　347
　结构　9，32，346
　能隙　273
金属
　次级电子发射　454 起
　电子自由程　308，309
　电导率特性　299 起
　自由电子理论　230 起
　光电发射　253
　相互溶解度　114
　结合能　28，296 起
　结构　66
　原子半径　66
　能带结构　273
　热电子发射　240 起
　热导率　325 起
　霍耳效应　327
　整流特性　375
金属间化合物　371
受主能级　337，349
组态熵
　合金　116
　位错　102
　金属　68
　离子晶体　175
物理势垒层　377

九　画

洛伦茨数　326
洛伦兹力方程　304，328
洛伦兹内场　153，155，156，170，172
洛伦兹-洛伦茨公式　216
洪德规律　485
施主能级　336，348
逆磁性
　自由电子　239，498
　拉莫进动　487
　拉莫频率　488
　经典理论　487
　量子理论　496
逆磁磁化率　488，489
前向电流　376，386
玻尔磁子　484

有效数 491，492、507，530
玻耳兹曼关系 572
玻耳兹曼尾部 235
玻耳兹曼输运方程 302 起
玻恩-卡曼理论 50
玻恩-哈伯循环 133
玻恩截止波长 49
珀耳帖效应 330
柏格斯矢量 94
相互作用
交换 509
位错 103
超交换 527
相变转换
一级 203，223
二级 203，221
有序、无序 119
铁电 202
感应 225
相图 62，63，117，118
氢键 205，206
面心立方
点阵 8
结构 6，8，66
面心正交点阵 8
屏蔽电势 469
厚势垒层 379
费米-狄喇克统计 232，233，331
费米能级
半导体 333，336，338，339
金属 233，236，252
费米能级处的弛豫时间 307
费米温度 236
顺磁性
自由电子 237
弛豫 537
共振 558
轨道冻结 493
有效玻尔磁子数 491
希土族离子 492
经典理论 489
居里定律 491
范符累克 492
绝热退磁原理 496
铁族离子 493
原子核 494
量子理论 490，494
频散与吸收 543，544
顺磁共振 558
顺磁弛豫 537
卡西米尔、杜普瑞理论 540
机制 538
自旋、自旋弛豫 543
自旋、晶格弛豫 540
自旋温度 541
接触系数 541
顺磁居里温度 500，508
顺磁磁化率 490
哈密顿量，电子的 494
点缺陷的源与谷 73
点接触晶体管 391
迴旋共振 363
迴转磁比率
巴特内特方法 505
爱因斯坦-德哈斯方法 505
衍射
X射线 11
中子 23
电子 21
钙钛矿 207
钛酸钡 207，216
复介电常数 162，164
复合中心 368，371，386
复折射率 170
复晶胞 5，9
复磁化率 538
结
晶体管 389
整流 375 起
结合能 28
金属 296 起
玻恩理论 128，140
离子晶体 128
结构
六角密堆 66
闪锌矿 133，140

因子 19
体心立方 6
金刚石 9, 32, 346
金属 66
转换 67
钛酸钡 207
面心立方 6, 8, 66
硅 346
铁氧体 529
氧化锰 527
锗 346
嵌镶 107
氯化钠 129
氯化铯 133, 140
稳定性 137
结构因子 19
结晶态 1
绝热退磁 496
绝缘体
介电特性 145
电子分布 331 起
次级电子发射 475, 492
热导率 320 起
能带示意图 273
带与带间跃迁 447
带宽
碱金属卤化物 402
荧光 429

十 画

消光系数 170
紧束缚近似 279
准自由电子近似 283
真空能级 231
真次级电子 452
粉末法 21
朗之万-外斯理论 210
朗之万函数 151, 489, 491
朗道逆磁性
自由电子 239
朗斯基 263
朗德公式 485
高伊天平 498
高频介电常数 158, 159, 172
原子半径
戈德斯米特 138
泡令 138
金属 65, 66
离子 137, 138, 140
原子示踪法 184
原子多面体 293
原子间吸引力 41, 25 起, 129 起
原子间排斥力 25, 129, 132, 140
原子核磁矩 545, 557
原子散射因子 12, 15, 22
原电子 450
原电流 418, 419
离子半径 137, 138, 140
离子导电 172, 191
离子极化 149, 150, 158, 159
离子晶体
二价杂质 188, 190, 195
水化能 179
弗伦克耳缺陷 177
扩散理论 186
自扩散 184
如完全有序合金 174
热熵 176
肖特基缺陷 178
组态熵 175
空位对 189
空位密度 176
缺陷 174, 183
缺陷激活能 179
离子导电 191
爱因斯坦关系 193
晶格能 128, 133
输运数 192, 197
离解能 26, 135, 136
涌电 202
配位数 65
起始磁导率
铁氧体 561
振动模式
一维双原子链 58
一维等同原子链 49, 52

与谐振子等效 54
光学支 59
声学支 50
声子 56
纵向 44，49
连续媒质 41
频谱 37，62
数 53
横向 44，49
振动频谱 37，62
损失因子 163
损失角 163
格登-颇耳效应 445
核磁子 486，545
核磁共振 546
耗尽层 383
载流子寿命 371
载流子注入 368，447
浮带区域熔化 351
海特勒-伦敦法 259
海森伯铁磁理论 509
热力学势 252，567
热电子发射
半导体 340 起
金属 240 起
热导率
金属 325 起
绝缘体 320 起
热致电效应 202
热致发光 436
莫特-肖特基理论
整流 379
索莫菲导电理论 305
索莫菲模型 231
倒晶格 276
倒晶格矢量 276
偶极子固体 160，161
偶极子理论
电介质 149，150，172
顺磁 489
铁电 209，213
偶极子层 248
偶极矩
电 142，146，172
磁 483
偶极矩辐射 429
能带
布洛赫近似 259
布洛赫定理 261
布洛赫函数 261，277，280
布里渊区 267，286，291，292
有效电子数 272，273
有效质量 271，272，285
克龙尼希-潘纳模型 264
空穴 274
单电子近似 259
态密度 279，288
海特勒-伦敦近似 259
准自由电子近似 283
能带 266
能带迭交 274， 289
维格纳-赛茨近似 293
紧束缚近似 283
晶体轨道法 259
禁区 264， 266
简约区 277
简约波矢量 267，277
roi格涅特盐 204
爱因斯坦
关系 193，369
函数 40
统计 258，570
温度 40
频率 38
模型 38
爱因斯坦关系
半导体 369
离子晶体 193
爱因斯坦-德哈斯方法 505
难磁化方向 515
铁方IV 528
铁电体 201
180°壁 227
90°壁 227
一级相变 203
二级相变 203，221

双滞迴线 225
电致伸缩 203
自发极化 201
多余比热 212, 218
极性轴 204
饱和极化 211
居里温度 202, 204, 206, 207, 211
居里-外斯定律 203
相变热力学 219
陶瓷铁电体 225
铁电相 208
铁电畴 201, 226
顽电 202
矫顽电场 202
偶极子理论 209
离子位移理论 216
铁电相 208
铁电畴 201, 226
铁氧体 528
双交换机理 534
反尖晶石结构 529
亚铁磁性 531
尖晶石结构 529
饱和磁化强度 529
起始磁导率 561
铁方 IV 528
结构 529
陶瓷铁氧体 563
涅耳理论 531
铁磁共振 560
铁磁居里温度 202, 500, 508
铁磁性
g 因子 506
比特粉末图 514
布洛赫 $T^{3/2}$ 定律 512
布洛赫壁 517 起
巴克豪森跳跃 513
外斯分子场 502, 509
自发磁化 500
各向异性能 516 起
共振 560
有序、无序现象 506
交换积分 509 起, 520
闭合磁畴 515
居里温度 500, 503, 508
居里-外斯定律 500, 504
易磁化方向 515
海森伯理论 509
轨道冻结 517
顺磁居里点 500, 508
顽磁 500
矫顽力 519
畴 512 起
畴的尺寸 516
畴的临界半径 519, 535
畴壁 517 起
集体电子论 506, 535
普适曲线 504
磁化曲线 513
磁致伸缩 535
壁移动 513
壁转动 513

十 一 画

谐振子 36 起, 54, 111
粒子可分辨性 568
密勒指数 9
康韦耳、外斯科夫公式
迁移率 357
排斥指数 132, 133
接触电势 251
硅
电学性质 358 起
次级电子发射 453
红外吸收 366
有效质量 363, 367
迁移率 360
物理常数 347
非竖直跃迁 365
迴旋共振 363
能带 364
等能面 361, 363
晶体生长 350
副电流 418, 419
某尔肯多耳效应 83
黄铜 119

陶瓷铁电体　225
陶瓷铁氧体A　563
弹性
　切变模量　87
　应力　85
　应变　85
　波　41 起
　倔强常数　88
　常数　88
矫顽力　501，519
矫顽电场　202
猝灭效应　441
维伽定律　114
维格纳-赛茨近似　293
悬垂键　352
紫外吸收
　碱金属卤化物　400 起

十 二 画

象力
　电子　245
　位错　105
　离子　249
短程有序　3，125
滞后效应
　双滞迴线　225
　铁电　201，226
　铁磁　501，519
滑移　90
滑移方向　90
滑移面　90
滑移量　94
涅耳温度　521，524
琼斯理论　118
硫化物磷光体　441
硫化锌
　电子能级　444
硫酸铝胍　209
散射截面　310
斯马库拉公式
　F 心密度　408
斯特恩-革拉赫实验　499
超导　300
超交换作用　527
超结构　119
惠丁逋定律　456
氯化钠结构　129
氯化铯结构　133，140
晶体　1
　分类　27，29
　共价　27，28
　范德瓦耳斯　28
　金属　27，28
　离子　27
晶体生长　350
晶体场　493，494，562
晶体轨道波函数　279
晶体管　389
　A型　391
　收集极　389
　电压增益　392
　电流增益系数(α)　391
　发射极　389
　结晶体管　389
　点接触　391
　等效线路　391
晶系　7
　三角　7
　三斜　7
　六角　7
　四角　7
　正交　7
　立方　7
　单斜　7
晶胞
　复　5，9
　简单　9
　磁性　24
晶粒边界　1，108
晶格空位　68
晶格缺陷　68
晶格能　128，133，134，143
斐克定律　76，184
量子产额　414，415，417
量子数　484
畴

尺寸 516
转动 513
铁电 201, 226
铁磁 512 起
壁 517, 518, 519
壁移动 513
短程序理论 125, 127
循环边界条件
电子运动 268, 278
晶格振动 53
等离子区 469
等能面 350, 361, 363
集体电子理论 506, 535
嵌镶结构 107

十 三 画

源与谷 73, 254
填隙式合金 113
填隙原子 68, 70, 73
填隙原子扩散 76
碰撞
电子、声子 315, 324
声子、声子 321
辐照效应 352
输运数 192, 198
禁区 264, 266
频散 169, 543
错误原子 121
锗
电学性质 358 起
次级电子发射 453
红外吸收 366
有效质量 363, 367
迁移率 360
物理常数 347
载流子寿命 371
等能面 361, 363
晶体生长 350
晶格特性 345 起
简约区(见布里渊)
电子运动 277
晶格振动 52
简约波矢量 267, 277
简单立方点阵 8
简单晶胞 9
简并电子气 233, 257, 339, 342
塞贝克效应 330

十 四 画

漂移速度 300
碱土金属氧化物
扩散 185
晶格能 134
碱金属
光发射 255
能带迭交 289, 291
能带结构 291
碱金属卤化物
F 心 406
介电常数 158
分子 144
电子迁移率 424
红外吸收 160
扩散 184, 186
自扩散 184
光电导 417
光电效应 421
光吸收 394
折射率 158, 172
钍激活 437
空位 174, 181, 189
能带结构 398
离子半径 138
离子导电 191
基波吸收 402
磁化曲线 501, 513
磁化率 481
反铁磁 520, 523
逆磁 488
顺磁 237, 481, 489, 523
铁磁 481, 523
磁化强度 481
磁导率 482
磁场电效应 330
磁共振
F 心 559

反铁磁 561
布洛赫方程 548
电子自旋 558
半导体中电子自旋 559
自然共振 563
自旋、自旋弛豫 543
自旋、自旋弛豫时间 549
自旋交换 549
自旋温度 541
自旋-晶格弛豫 540
自旋、晶格弛豫时间 549
金属中的核共振 556
顺磁 558
相关时间 552
核磁 546, 548
铁磁 560
磁阻 330
磁性
(见反铁磁性,亚铁磁性,逆磁性,铁磁性)
磁偶极矩 330
磁热效应 499
磁通量 482
磁铁矿 528

十 五 画

额外比热 212,228
(见多余比热)
横向质量 363
横振动模式 44, 49
增色
增色晶体 413, 415, 426
增色碱金属卤化物 407, 412, 418, 419
德拜
T^3 定律 40, 46, 48
比热理论 44
弛豫方程 165, 167
函数 46
单位 152
频率 45
温度 45, 47, 62, 320
模型 41, 44
德斯特里奥效应
电致发光 446
德鲁德金属理论 230
熵 566, 574
组态 68, 102, 115, 175
热 68, 175

十 六 画

隧道效应 248, 378
激子 400 起
激子带 400
激活剂 430
激活能
扩散 77, 188
光 396
热 396
跳跃 78, 82, 188, 190
膨胀系数 32, 204
霍耳迁移率 355, 356, 357
霍耳效应
半导体 352
金属 327
碱金属卤化物 423
整流器 375 起
p-n 结 385
二极管理论 381
反向电流 376, 386
化学势垒层 379
扩散理论 385
肖特基层 377
前向电流 376, 386
耗尽层 383
隧道理论 378
整流特性 375 起

十七——二十画

磷光 429
磷光体 429
磷酸二氢钾 206
魏德曼-弗兰兹定律 230
蠕变 91